
16 DISKUSSION DER ERGEBNISSE FÜR DEN Cu(II) HEMI-CARCERANDEN

Die EPR-Daten beider Spezies des Hemi-Carceranden im "Peisach-Blumberg"-Diagramm sind charakteristisch für eine Koordination des Kupfer-Ions durch vier Sauerstoff-Atome (Abbildung 14.2, Seite 86).

Für Cr(V)-Chelat-Komplexe mit α -Hydroxy-Carbonsäuren wurde eine Variation der g -Werte und Hyperfein-Wechselwirkungskonstanten in Abhängigkeit einer Mono- oder Di-Chelatisierung beobachtet [158]. Bis-Chelat-Komplexe des Cr(V)-Ions in Methanol zeigten keine Stabilisierung der Komplexe durch Lösungsmittelmoleküle. Eine Zugabe von Basen führte jedoch zu einer Komplexierung durch ein Molekül einer α -Hydroxy-Carbonsäure und drei Methoxy-Gruppen. Die erhaltenen g -Werte unterschieden sich in der dritten Nachkommastelle, die Werte für die parallele Hyperfein-Wechselwirkungskonstante $A_{||}$ um etwa 7 %. Im Vergleich mit den EPR-Daten der Hemi-Carcerand-Komplexe sind Abweichungen in der gleichen Größenordnung zu erkennen. Die Daten der numerischen Simulation in Tabelle 14.1 auf Seite 85 weisen für die g -Werte der Hemi-Carceranden ebenfalls Abweichungen in der dritten Dezimalen auf. Der Wert $A_{||}$ ändert sich um 5%. Für einen Cu(II)-Komplex mit vier Sauerstoff-Atomen als Liganden in einer nahezu quadratisch-planaren Symmetrie und in einem bis-Ethylenglykol-Komplex wurden vergleichbare EPR-Eigenschaften gefunden [159]. Ebenso weisen andere Diole, eingeschlossen Ribose und Fruktose ein derartiges Verhalten auf [160]. Untersuchungen an der chromophoren Gruppe CuS_4 in $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{R}_2\text{-dpt})_2$ zeigten Komplexe mit basischen Molekülen in einer axialen oder äquatorialen Koordination [161–165]. Es zeigte sich, daß die axiale Koordination zu einer Erhöhung der g -Werte und einer Abnahme der Hyperfein-Wechselwirkungskonstanten führte. Dieses Verhalten konnte auf eine Schwächung der Ligand-Metall-Bindung und das Auftreten einer geringen rhombischen Verzerrung in der Äquatorebene des Komplexes zurückgeführt werden [162, 164–166]. Die Beobachtungen legen die Vermutung nahe, daß sich die beiden Hemi-Carcerand-Komplexe in der Anzahl koordinierender Lösungsmittelmoleküle unterscheiden. Somit würde die in den EPR-Spektren dominierende Komponente mit den größeren g -Werten und den kleineren Hyperfein-Kopplungskonstanten eine größere Anzahl an Lösungsmittelmolekülen koordinieren. Die damit verbundene Abnahme der Entropie müßte thermodynamisch durch einen Energiegewinn überkompensiert werden.

In den ^1H -ENDOR und ^1H -HYSCORE-Messungen konnten Kopplungen zu drei verschiedenen Arten von Wasserstoff-Atomen aufgelöst werden (Tabelle 14.2). Die anhand der Punkt-Dipol-Näherung abgeschätzten Abstände erlauben durch einen Vergleich mit der Geometrie-optimierten Struktur aus den DFT-Berechnungen des Cu(II) $[\text{A,B}-(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-Cav}](\text{CH}_2\text{NHCH}_2)_2[\text{A,B}-(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-Cav}]$ eine Zuordnung der gemessenen Signale. Der Geometrie-optimierte Cu(II) Hemi-Carcerand-Komplex mit den aus den DFT-Berechnungen erhaltenen Abständen zwischen dem Kupfer-Ion und den Wasserstoff-

Atomen ist in Abbildung 16.1 dargestellt.

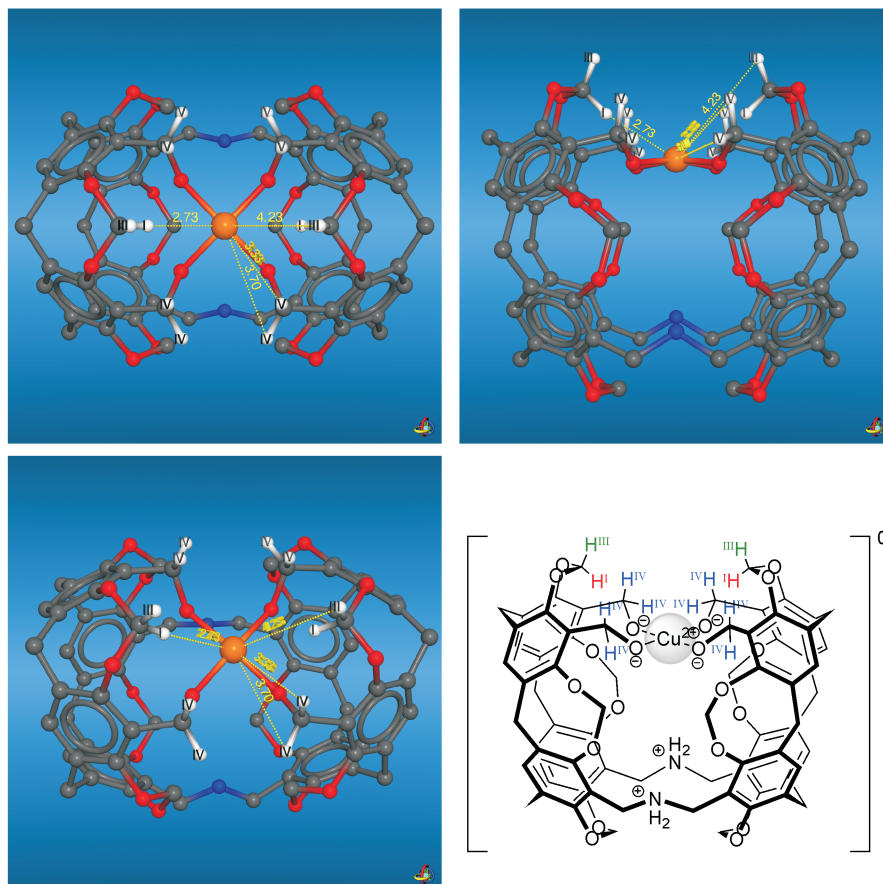


Abb. 16.1: Vorschlag einer Struktur (Frontal- und Seitenansicht) für den neutralen Cu(II)-Komplex des [A,B-(CH₂OH)₂-Cav]-(CH₂NHCH₂)₂-[(CH₂OH)₂-Cav]-Hemi-Carceranden (*n*-Pentyl-Seitenketten sind durch Wasserstoff-Atome ersetzt). Für die hervorgehobenen Wasserstoff-Atome konnten anhand der EPR-Spektren Abstände zum Kupfer-Ion berechnet werden. Die aus den EPR-Messungen und DFT-Berechnungen (eingezeichnet) erhaltenen Abstände sind in Tabelle 16.1 aufgeführt. Mit den EPR-Daten konnte keine Diskriminierung zwischen den Wasserstoff-Atomen der Gruppe (IV) getroffen werden.

In dieser Abbildung sind die Wasserstoff-Atome hervorgehoben, deren Wechselwirkung mit dem Kupfer-Zentrum anhand der EPR-Spektren beobachtet werden konnte. Die mit der DFT-Methode berechnete Geometrie zeigt im Gegensatz zu den EPR-Messungen vier Sorten von Wasserstoff-Atomen. Es ist davon auszugehen, daß mit der EPR zwei Sorten (Symbol IV, 3.3 und 3.7 Å) aufgrund eines sehr ähnlichen Kopplungsverhaltens nicht unterschieden werden konnten. In Tabelle 16.1 sind die aus den DFT-Berechnungen und EPR-Messungen bestimmten Cu···¹H -Abstände gegenübergestellt.

Die in Tabelle 16.1 angegebenen Abstände aus den EPR-Messungen und den DFT-Berechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung. Auf die Ungenauigkeiten bei der Abstandsbestimmung aus den EPR-Spektren wurde bereits in Kapitel 14.2 hingewiesen. In Abbildung 16.2 ist die Verteilung der Spindichte am insgesamt neutralen Cu(II)-

Tabelle 16.1: Vergleich der $\text{Cu} \cdots {}^1\text{H}$ -Abstände aus den EPR-Experimenten und DFT-Berechnungen.

Sorte	Symbol	Abstand $\text{Cu} \cdots {}^1\text{H}$ [Å]	
		EPR	DFT
1	III	4.4	4.2
2	IV	3.6	3.3 3.7
3	I	2.3	2.7

Komplex des $[\text{A,B}-(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-Cav}](\text{CH}_2\text{NHCH}_2)_2-[(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-Cav}]\text{-Hemi-Carceranden}$ dargestellt.

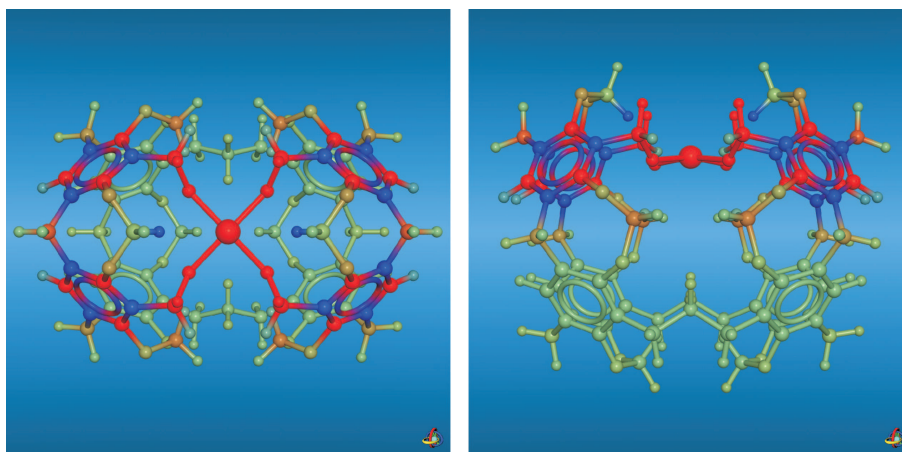


Abb. 16.2: Spindichte-Verteilung nach Mulliken für den insgesamt neutralen Cu(II) -Komplex des $[\text{A,B}-(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-Cav}](\text{CH}_2\text{NHCH}_2)_2-[(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-Cav}]\text{-Hemi-Carceranden}$ (n -Pentyl-Seitenketten sind durch Wasserstoff-Atome ersetzt). Der Farbverlauf für die Spindichte erfolgt von blau über grün nach rot. Blaue Färbungen zeigen dabei eine negative Spindichte an, grüne eine verschwindende und rote eine positive.

Der Farbverlauf für die Spindichte erfolgt von blau über grün nach rot. Blaue Färbungen zeigen hierin eine negative Spindichte an, grüne eine verschwindende und rote eine positive. Die Sorte 1 (Symbol III) von Wasserstoff-Atomen besitzt eine verschwindende Spindichte (Abstand 4.2 Å). Außerdem zeigt sich, daß für die Wasserstoff-Atome der Sorte 2 (Symbol IV) sowohl eine verschwindende (langer Abstand, 3.7 Å) als auch eine positive (kurzer Abstand, 3.3 Å) Spindichte vorhergesagt wird. Diese beiden magnetisch nicht äquivalenten Wasserstoff-Atome konnten mit Hilfe der EPR nicht diskriminiert werden. Für die Wasserstoff-Atome der Sorte 3 (Symbol I) wird eine negative Spindichte berechnet (Abstand 2.7 Å).

Die Punkt-Dipol-Näherung wird umso besser erfüllt, je mehr das Wasserstoff-Atom einem Proton entspricht (negative Spindichte am Kernort). Experimentell kann eine Abstandsmessung jedoch nur für ein Wasserstoff-Atom mit einer nicht-verschwindenden Spindichte erreicht werden, da sonst keine Kopplungen zum ungepaarten Elektron beobachtet werden könnten. Die nach der Punkt-Dipol-Näherung zu erwartende beste Ab-

standsübereinstimmung mit den Wasserstoff-Atomen der Sorte 3 tritt deshalb nicht ein. Außerdem können die Abweichungen auch auf Ungenauigkeiten in der Simulation der EPR-Spektren und auf Näherungen in den DFT-Berechnungen zurückgeführt werden.

17 ENDOHEDRALE FULLERENE UND KOHLENSTOFFNANORÖHREN

In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über die Stoffklassen der (endohedralen) Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren gegeben. Anschließend werden die in dieser Arbeit verwendeten Proben mit Hilfe der EPR-Spektroskopie charakterisiert.

17.1 Endohedrale Fullerene

Im Jahr 1966 wies D. E. H. Jones erstmalig auf die mögliche Existenz käfigartiger Verbindungen aus Kohlenstoff hin. Der Mathematiker Leonard Euler zeigte in einem Theorem, daß aus Fünf- und Sechsringen bestehende sphärisch geschlossene Oberflächen genau zwölf Fünfringe besitzen müssen. Die Anzahl an Sechsringen bestimmt dann die Größe der entstehenden Moleküle, die als Fullerene bezeichnet werden. Zu Ehren des amerikanischen Ingenieurs und Architekten Richard Buckminster Fuller (1895-1983), in dessen nach dem geodätischen Bauprinzip konstruierten Kuppeln ähnliche Strukturen auftreten wie im C_{60} -Fulleren, wird dieses auch als Buckminsterfulleren bezeichnet. Kroto *et al.* gelang 1985 erstmalig der Nachweis von C_{60} mittels Laserbestrahlung von Graphit [167]. Ursprünglich wollte die Gruppe die Absorptionsspektren interstellaren Staubs untersuchen, in dem sie langkettige Kohlenstoff-Moleküle erwartet hatte. Für ihr Experiment erhielten Kroto, Smalley und Curl 1996 den Nobelpreis in Chemie. Die Darstellung wägbarer Mengen an C_{60} erfolgte 1990 durch W. Krätschmer und K. Fostiropoulos in Deutschland, die mit L. D. Lamb und D. R. Huffman aus den USA zusammenarbeiteten [168]. Eine Isolierung der höheren Fullerene C_{70} , C_{76} , C_{78} und C_{84} wurde dann ein Jahr später erreicht. Der Einschluß von Atomen, Ionen oder Molekülen in die Kavität der Fullerenkäfige führt zu einer Vielzahl von Substanzen mit neuen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die daraus entstehenden Derivate werden als endohedrale Fullerene bezeichnet, wohingegen Fullerene oder Heterofullerene mit einer Funktionalisierung an der Außenseite des Käfigs als exohedral klassifiziert werden. Der Zusatz von Alkali-Atomen (A) zum Festkörper C_{60} führt zu Interkalations-Verbindungen, wie z. B. vom Typ A_3C_{60} . Für die Alkali-Metalle Kalium und Rubidium besitzen diese Verbindungen supraleitende Eigenschaften, d. h. sie leiten den elektrischen Strom ohne Widerstand. Im Unterschied zu anderen Supraleitern ist die Sprung-Temperatur T_C dieser Alkali-Fulleride mit 20 bis 40 K vergleichsweise hoch.

Einen für die Elektronen Paramagnetische Resonanz besonderes interessanten Vertreter der endohedralen Fullerene stellt das Molekül $N@C_{60}$ dar. Dieses wurde 1996 von Almeida-Murphy bei der Suche nach endohedralen Wasserstoff-Verbindungen entdeckt [169]. Das hochreaktive Stickstoff-Atom konnte im Inneren des Käfigs zum ersten Mal bei Zimmertemperatur in seinem elektronischen Grundzustand stabilisiert werden. Der Stickstoff be-

findet sich in endohedralen Fullerenen exakt in der Mitte des Käfigs. Ein Ladungsübertrag auf das Fulleren erfolgt nicht. Die endohedralen Fullerene bilden damit eine bei Zimmertemperatur nahezu stabile Form einer chemischen Falle [10]. Eine Darstellung der endohedralen Stickstoff-Fullerene kann durch Gasentladung [170, 171], Hochfrequenzentladung oder direkte Ionenimplantation [170] erzielt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten endohedralen Fullerene N@C_{60} und N@C_{70} (Abbildung 17.1) wurden nach letzterem Verfahren hergestellt.

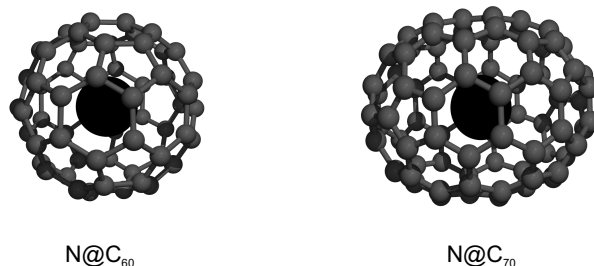


Abb. 17.1: Struktur der endohedrale Fullerene N@C_{60} und N@C_{70} .

17.1.1 c.w. EPR-Spektroskopie an N@C_{60} und N@C_{70} im Festkörper

Die endohedralen Fullerene N@C_{60} und N@C_{70} mit unterschiedlichen Anreicherungsgraden werden zunächst mittels c.w. EPR-Spektroskopie in einer polykristallinen C_{60} - bzw. C_{70} -Matrix vermessen. Diese Ergebnisse werden später mit Daten verglichen, bei denen die endohedralen Fullerene in Kohlenstoffnanoröhren eingebaut sind. Aufgrund der verschiedenen Anreicherungsgrade ergeben sich - durch dipolare Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Stickstoff-Atomen der endohedralen Fullerene - unterschiedliche Linienbreiten. Die Anreicherung der endohedralen Fullerene wurde mit Hilfe der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: *high performance liquid chromatography*, *HPLC*) vorgenommen (Jakes *et al.* in [172, 173]). Ein Modell für die Änderung der Linienbreite als Funktion des Anreicherungsgrads für endohedrale Fullerene im Festkörper ist in [174] beschrieben.

Die endohedralen Fullerene werden an einer stationären Buckyprep-Phase (10 x 250 mm) mit der mobilen Phase Toluol chromatographiert. Der Volumenstrom des Eluens beträgt 4 mL/min. Das Eluat der niedrigeren Anreicherungsgrade wird vollständig vom Lösungsmittel befreit und mit 100 μL Kohlenstoffdisulfid (CS_2) versetzt. Die Suspension wird in ein EPR-Probenrohr überführt und im Hochvakuum (10^{-6} mbar) bis zur Trockne eingengt. Anschließend wird das Probenrohr durch Abschmelzen im Hochvakuum versiegelt. Das Eluat der endohedralen Fullerene mit höherem Anreicherungsgrad wird auf die Sättigungsgrenze eingestellt. Danach werden 100 μL dieser Lösung entnommen und im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Die Probe wird abschließend durch Abschmelzen des EPR-Probenrohrs versiegelt.

Der Anreicherungsgrad ergibt sich aus dem Verhältnis der Anzahl an endohedralen Fullerenen zu leeren Fullerenen. Die Anzahl von endohedralen Fullerenen wird durch Vergleich mit dem EPR-Signal einer Referenzprobe (Galvinoxyl) bestimmt. Dazu werden die EPR-Spektren auf die gleichen Meßbedingungen normiert und die Flächen, d. h. die jeweilige EPR-Suszeptibilität, durch eine zweifache Integration der c.w. EPR-Spektren berechnet. Für das endohedrale Fulleren wird eine Elektronenspin-Quantenzahl von $S=3/2$ und für die Referenz von $S=1/2$ berücksichtigt. Die Anzahl leerer Fullerene wird mittels

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie über eine zuvor erstellte Kalibrationsgerade ermittelt.

Die c.w. EPR-Spektren werden bei einer m.w.-Frequenz von 9.8 GHz aufgenommen. Zur Vermeidung von Sättigungseffekten und einer apparativen Linienverbreiterung in den Spektren werden die in Tabelle 17.1 aufgeführten Meßparameter ausgewählt.

Tabelle 17.1: Meßparameter für die c.w. EPR-Spektren der endohedralen Fullereene N@C₆₀ und N@C₇₀ im Festkörper.

	niedrigere	höhere
	Anreicherungsgrade	
m.w.-Leistung [μ W]	10.000	100.000
Modulations-Amplitude [mT]	0.001	0.030
Modulations-Frequenz [kHz]	12.500	6.250
Konversionszeit [ms]	2620.000	164.000
Zeitkonstante [ms]	1310.000	164.000
Auflösung [Punkte]	8192.000	1024.000
Akkumulationen [Anzahl]	1.000	1.000

Die c.w. EPR-Festkörperspektren von N@C₆₀ und N@C₇₀ bei Raumtemperatur sind für die verschiedenen Anreicherungsgrade in den Abbildungen 17.2 und 17.3 dargestellt.

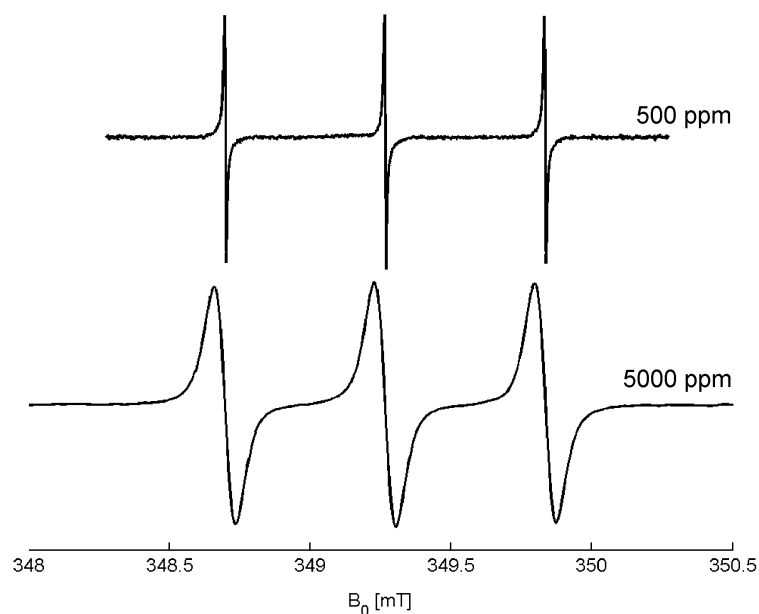


Abb. 17.2: C.w. EPR-Spektren von N@C₆₀ im Festkörper bei Raumtemperatur mit einem Anreicherungsgrad von 500 ppm (oben) und 5000 ppm (unten).

Die *peak-to-peak*-Linienbreite ΔB_{pp} im Spektrum beträgt für das endohedrale Fulleren N@C₆₀ mit einem Anreicherungsgrad von 500 ppm etwa 0.006 mT. Eine Erhöhung der Anreicherung auf 5000 ppm verursacht eine Verbreiterung auf 0.07 mT. Die Linienbreite

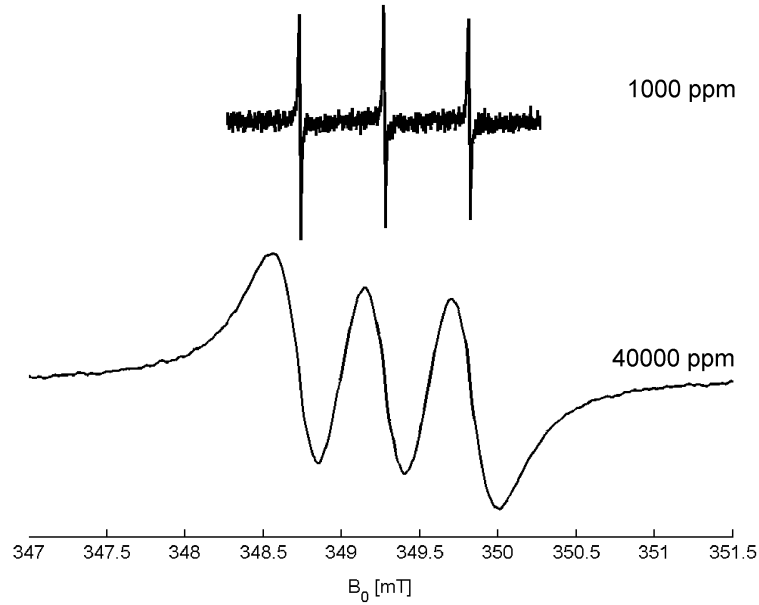


Abb. 17.3: C.w. EPR-Spektren von N@C₇₀ im Festkörper bei Raumtemperatur mit einem Anreicherungsgrad von 1000 ppm (oben) und 40000 ppm (unten).

ΔB_{pp} von N@C₇₀ vergrößert sich von 0.01 mT bei einem Anreicherungsgrad von 1000 ppm auf etwa 0.29 mT bei 40000 ppm. Für die untersuchten Anreicherungsgrade ist eine lineare Abhängigkeit von der *peak-to-peak*-Linienbreite zu erkennen. Im Spektrum der am höchsten angereicherten N@C₇₀-Probe kann die Hyperfein-Wechselwirkung des ¹⁴N-Atoms aufgrund der hohen Linienbreite bereits nicht mehr vollständig aufgelöst werden.

17.2 Kohlenstoffnanoröhren

Die den Fullerenen verwandten Kohlenstoffnanoröhren wurden im Jahr 1991 von dem Elektronenmikroskopiker Iijima entdeckt [175]. Nachdem zunächst nur mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren bekannt waren, wurden die einwandigen Systeme 1993 dargestellt [176, 177]. Einwandige Kohlenstoffnanoröhren bestehen aus Graphen-Zylindern, die an ihren Enden mit aus Fullerenmustern bestehenden Kappen verschlossen sind. Die Kohlenstoffnanoröhren sind in ihrer Größe, Form und ihren physikalischen Eigenschaften einzigartig [178]. Sie können aufgrund ihrer geringen Größe (Durchmesser im Bereich von nm, Länge im Bereich von μm) entweder als einzelne Moleküle oder als quasi-eindimensionale Kristalle mit einer Translationsperiodizität entlang ihrer Röhrenachse aufgefaßt werden. Da mehrere Möglichkeiten bestehen, Graphen zu einem Zylinder aufzurollen, ergeben sich für die resultierenden Kohlenstoffnanoröhren unterschiedliche Durchmesser und mikroskopische Strukturen. Allgemein können drei Typen unterschieden werden, die anhand ihrer Einheitszellen charakterisiert werden (Abbildung 17.4). Die Einheitszelle wird über den chiralen Vektor \mathbf{c} und den chiralen Winkel θ bestimmt. Der Vektor

$$\mathbf{c} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (17.1)$$

gibt den Umfang der Röhre an. Er wird durch die Einheitsvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 eines zweidimensionalen hexagonalen Gitters und die ganzen Zahlen n und m beschrieben. Der

Winkel θ wird durch den Vektor \mathbf{c} und den Einheitsvektor \mathbf{a}_1 eingeschlossen. Für den Fall $n = m$ ergibt sich für θ ein Winkel von 30° . Die Struktur dieser Klasse von achiralen (n,n) -Kohlenstoffnanoröhren wird als *armchair* bezeichnet. Die ebenfalls achiralen $(n,0)$ -Kohlenstoffnanoröhren werden aufgrund ihrer Struktur *zig-zag*-Röhren genannt. Alle anderen Kohlenstoffnanoröhren werden entsprechend ihrer Struktur als chiral klassifiziert. Ergibt sich für $(n-m)/3$ ein ganzzahliger Wert, dann ist die Kohlenstoffnanoröhre metallisch leitend [179–181]. Andernfalls weisen die Röhren das elektrische Verhalten von Halbleitern auf.

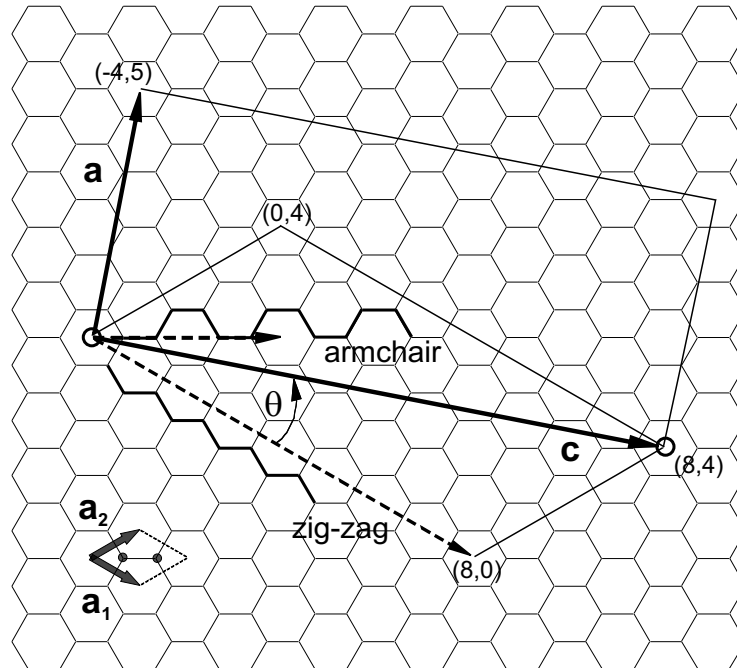


Abb. 17.4: Graphen-Gitter mit den Einheitsvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 . In der Abbildung ist der chirale Vektor $\mathbf{c} = 8\mathbf{a}_1 + 4\mathbf{a}_2$ der $(8,4)$ -Kohlenstoffnanoröhre dargestellt. Die eingezeichneten Kreise liegen beim Aufrollen der Schicht übereinander. Senkrecht auf \mathbf{c} ist die z -Achse der Kohlenstoffnanoröhre eingezeichnet, deren minimale Translationsperiode durch den Vektor $\mathbf{a} = -4\mathbf{a}_1 + 5\mathbf{a}_2$ repräsentiert wird. Die Elementarzelle dieser Röhre wird durch ein Rechteck definiert, das durch die Vektoren \mathbf{c} und \mathbf{a} aufgespannt wird. Außerdem sind die *armchair*- und *zig-zag*-Muster entlang des chiralen Vektors einer *armchair*- und *zig-zag*-Röhre hervorgehoben.

17.2.1 c.w. EPR-Spektroskopie an Kohlenstoffnanoröhren

EPR-Spektren von Kohlenstoffnanoröhren weisen allgemein zwei charakteristische Gruppen von Signalen auf. Diese können zum einen auf deren chemische Beschaffenheit und zum anderen auf den Herstellungsprozeß zurückgeführt werden. Zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren werden häufig Metallkatalysatoren aus Eisen, Kobalt oder Nickel verwendet. Der oftmals nur wenige Nanometer große Durchmesser dieser Katalysatorpartikel bedingt ein superparamagnetisches Verhalten, das zu breiten Signalen in den EPR-Spektren führt [182]. Kohlenstoffnanoröhren besitzen in Abhängigkeit von ihrer Geometrie und Symmetrie metallische oder halbleitende Eigenschaften. In EPR-Spektren treten die für diese Eigenschaften verantwortlichen Leitungselektronen als ein schmales Signal

im Bereich von $g \approx 2$ in Erscheinung. Zusätzlich erzeugen Defektzentren in den Kohlenstoffnanoröhren Signale in diesem Bereich. Aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Leitungs- oder Defektelektronen können die gemessenen EPR-Signale aber zugeordnet werden. Die Anzahl an Leitungselektronen in metallischen Kohlenstoffnanoröhren ist gemäß dem Pauli-Paramagnetismus unabhängig von der Temperatur. Diese Annahme ist in Metallen nicht immer zulässig, da das Fermi-Niveau auch eine Abhängigkeit von der Temperatur besitzen kann. In halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren sinkt die Anzahl an Leitungselektronen im Leitungsband mit abnehmender Temperatur. Folglich ist hier ein Rückgang in der Intensität der EPR-Signale zu verzeichnen. Es wird jedoch angenommen, daß die Leitungselektronen in einwandigen Kohlenstoffnanoröhren infolge der metallischen Katalysatorrückstände einer schnellen Relaxation unterliegen und daher - anders als in mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren - nicht detektierbar sind [183]. Das paramagnetische Verhalten der Radikale kann mit dem Curieschen Gesetz beschrieben werden. In der EPR-Spektroskopie wird dieser Paramagnetismus unter Annahme der Hochtemperaturnäherung durch eine Boltzmann-Verteilung wiedergegeben. Die Intensität der EPR-Signale ist dann proportional zur inversen Temperatur.

Die elektronischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren und der Katalysatorpartikel erschweren die Ankopplung der elektromagnetischen Welle an den Resonator. Zur Minimierung der elektronischen Wechselwirkungen innerhalb der Proben werden diese mit einer diamagnetischen Substanz (Aluminiumoxid, Al_2O_3) verdünnt. Das Verhältnis zwischen der Probe und der Verdünnungssubstanz Aluminiumoxid beträgt 1 zu 50. Die c.w. EPR-Spektren der direkt aus dem Reaktor entnommenen Kohlenstoffnanoröhren (as prepared single wall carbon nanotubes, AP-SWNT) und der zur Einlagerung von endohedralen Fullerenen nach [18] aufgereinigten Kohlenstoffnanoröhren (opened SWNT, o-SWNT) sind in Abbildung 17.5 dargestellt. Die kommerziell von der Firma *Carbon Solutions* (Riverside, CA, USA) erworbenen Kohlenstoffnanoröhren der AP-SWNT-Probe wurden durch Lichtbogenentladung hergestellt [176, 177, 184].

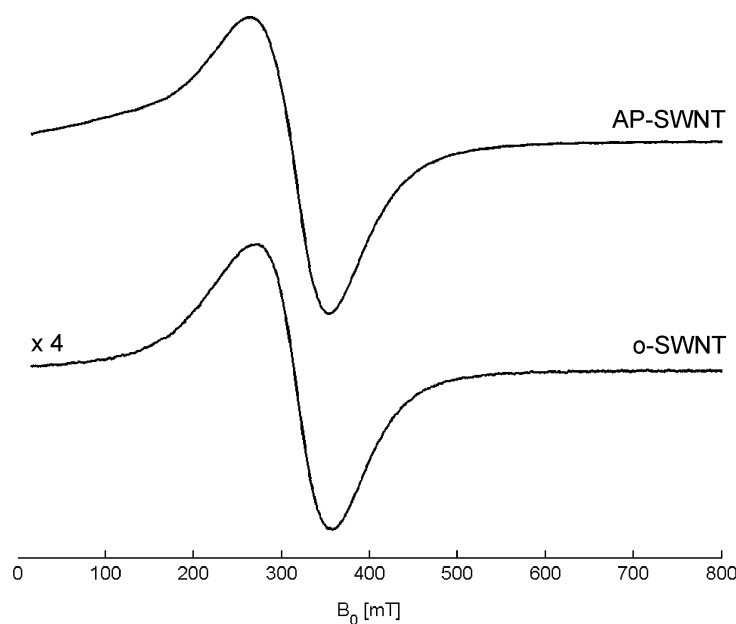


Abb. 17.5: C.w. EPR-Spektren der AP- und o-Kohlenstoffnanoröhren bei einer Frequenz von 9.8 GHz und Raumtemperatur.

Die Meßparameter der AP-SWNT- und o-SWNT-Proben sind in Tabelle 17.2 aufgeführt. Zur Minimierung des S/N-Verhältnisses wurden die aufgenommenen Spektren fortlaufend über acht aufeinanderfolgende Punkte gemittelt. Für einen direkten Vergleich der spektralen Intensitäten wird die eingestellte Spektrometerempfindlichkeit beider Messungen mathematisch angeglichen.

Das Spektrum der AP-SWNT weist im Bereich zwischen 100 und 150 mT eine leichte Zunahme der Signalintensität auf. Im Spektrum der o-SWNT-Probe ist dieses Verhalten kaum ausgeprägt. Die *peak-to-peak*-Linienbreite ΔB_{pp} der beiden Proben erniedrigt sich durch die Aufreinigung von 90 auf 85 mT bei gleichzeitiger Abnahme der spektralen Intensität auf 20 %. Das Verhalten der Intensitäten ergibt sich durch einen Vergleich der zweifach integrierten c.w. EPR-Spektren aus Abbildung 17.5. Der Anteil an metallischen Katalysatorpartikeln konnte somit durch die Aufreinigung erheblich verringert werden.

Die Aufnahme der Spektren im Bereich um einen g -Wert von 2 zeigt das Vorliegen eines schmalen Signals. Aufgrund der geringen Linienbreite wird die Modulationsamplitude für die EPR-Messungen auf 0.1 mT erniedrigt. Die schwache Intensität dieses Signals erfordert außerdem eine Erhöhung der m.w.-Leistung auf 10 mW und die Vergrößerung der Zeitkonstanten und Konversionszeit auf 164 ms. Der von Katalysatorpartikeln hervorgerufene breite Signaluntergrund wird durch ein Polynom vom zweiten Grad korrigiert. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 17.6 dargestellt.

Tabelle 17.2: Meßparameter für die c.w. EPR-Spektren der aus dem Reaktor entnommenen (AP-SWNT) und der aufgereinigten Kohlenstoffnanoröhren (o-SWNT) in Abbildung 17.5.

	Kohlenstoffnanoröhren	
	AP-SWNT	o-SWNT
m.w.-Leistung [μ W]	1.000	1.000
Modulations-Amplitude [mT]	0.500	0.500
Modulations-Frequenz [kHz]	100.000	100.000
Konversionszeit [ms]	82.000	82.000
Zeitkonstante [ms]	82.000	82.000
Auflösung [Punkte]	1024.000	1024.000
Akkumulationen [Anzahl]	1.000	1.000

Das Signal der aufgereinigten o-SWNT-Probe im Bereich um einen g -Wert von 2 ist deutlich kleiner als das der AP-SWNT-Probe. Die zweifache Integration der c.w. EPR-Spektren ergibt ein Intensitätsverhältnis zwischen der AP- und der o-SWNT-Probe von 11:1. Zum einen könnte dies durch eine Abnahme der Konzentration von Leitungselektronen aufgrund eines chemischen Abbaus oder einer Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhren während der Aufreinigung erklärt werden. Andererseits ist aus den gleichen Gründen aber auch ein Verlust an radikalischen Zentren möglich. Auffällig ist die deutlich asymmetrische Signatur des Signals in diesem Bereich. Diese kann sowohl durch die Basislinienkorrektur bedingt sein als auch von einer g -Anisotropie hervorgerufen werden. Dyson entdeckte diese Linienform bereits im Jahr 1955 in den EPR-Spektren von Leitungselektronen [185]. Die *peak-to-peak*-Linienbreite ΔB_{pp} beträgt in beiden Proben 0.45 mT.

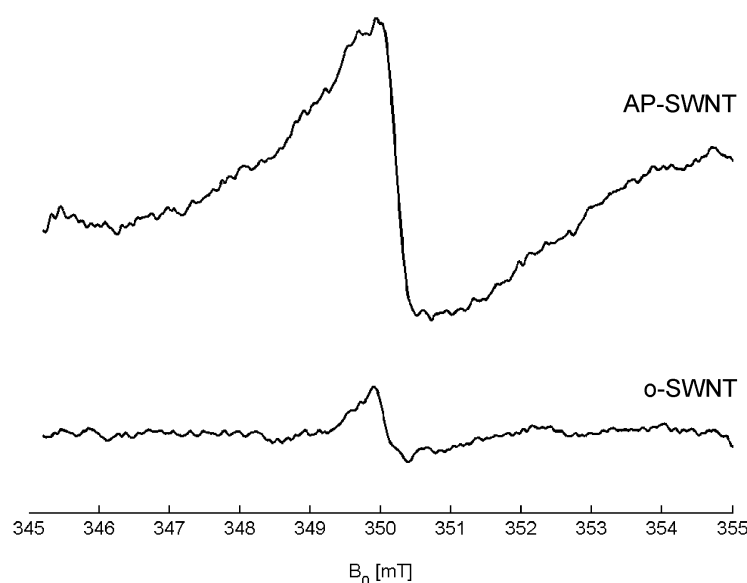


Abb. 17.6: Ausschnitt aus den c.w. EPR-Spektren der AP- und o-SWNT-Proben in Abbildung 17.5 im Bereich um einen g -Wert von 2 bei einer Frequenz von 9.8 GHz und Raumtemperatur. Die Basislinie der dargestellten Spektren ist mit einem Polynom vom zweiten Grad angepaßt worden.

17.2.2 Temperaturabhängigkeit der Spektren

Der Einfluß der Temperatur auf die c.w. EPR-Spektren einwandiger Kohlenstoffnanoröhren wird an einer durch Lichtbogenentladung hergestellten Probe der Firma *NanoCarbLabs* (Moskau, Rußland) untersucht. Die zwischen Raumtemperatur und 5 K aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 17.7 dargestellt. Als Verdünnungsmittel zur Minimierung der elektronischen Wechselwirkungen in den Proben wurde Zinndioxid (SnO_2) verwendet. Zusätzlich zu dem bereits beschriebenen breiten Signal der metallischen Katalysatorpartikel und dem schmalen Signal im Bereich eines g -Werts von 2 tritt ein weiteres breites Signal in Erscheinung. Dieses erstreckt sich über einen Bereich von etwa 240-360 mT und ist auf eine Verunreinigung des Zinndioxids durch Kupfer zurückzuführen. In der gewählten Darstellung von Abbildung 17.7 kann dieses Signal aber nicht erkannt werden.

Die c.w. EPR-Spektren zeigen deutlich ein inverses Verhalten der Intensität von der Temperatur. Das schmale Signal im Bereich um einen g -Wert von 2 deutet daher auf radikalische Defektzentren der Kohlenstoffnanoröhren hin. Diese können sowohl während des Herstellungsprozesses als auch der Aufreinigung entstanden sein. Eine Analyse der absoluten Extrema des durch die Katalysatorpartikel hervorgerufenen breiten Signals zeigt ein interessantes Verhalten. Das absolute Minimum des differenzierten Signals befindet sich für den gesamten Temperaturbereich zwischen 340 und 350 mT. Das absolute Maximum hingegen verschiebt sich ausgehend von einer magnetischen Feldstärke von 270 mT und Raumtemperatur bis hin zu etwa 50 mT und einer Temperatur von 5 K. Aufgrund dieses Effekts können die entsprechenden Daten nicht durch eine numerische Simulation der Spektren erhalten werden. Die Auftragung der Extremwerte als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 17.8(a) dargestellt.

Der Kurvenverlauf der *peak-to-peak*-Linienbreite ΔB_{pp} - die aus der Differenz zwischen dem absoluten Minimum und Maximum der c.w. EPR-Signale erhalten wird - als Funktion

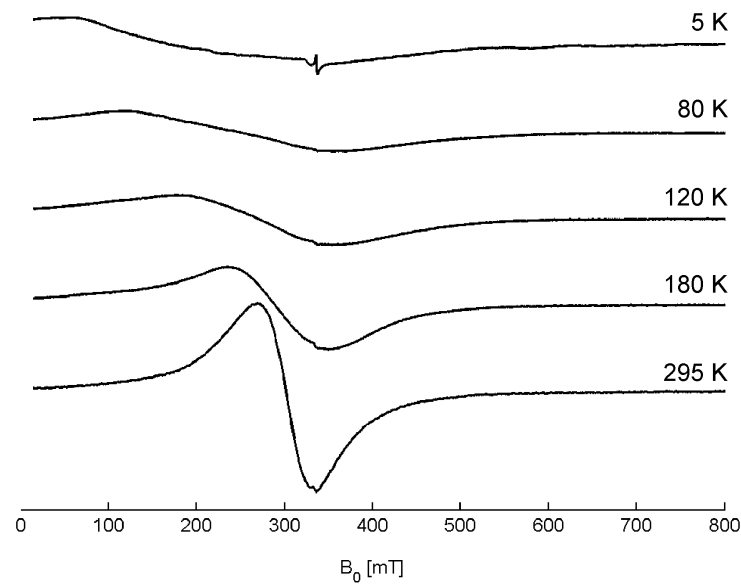


Abb. 17.7: C.w. EPR-Spektren der NCL-Kohlenstoffnanoröhren in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Frequenz 9.40 GHz.

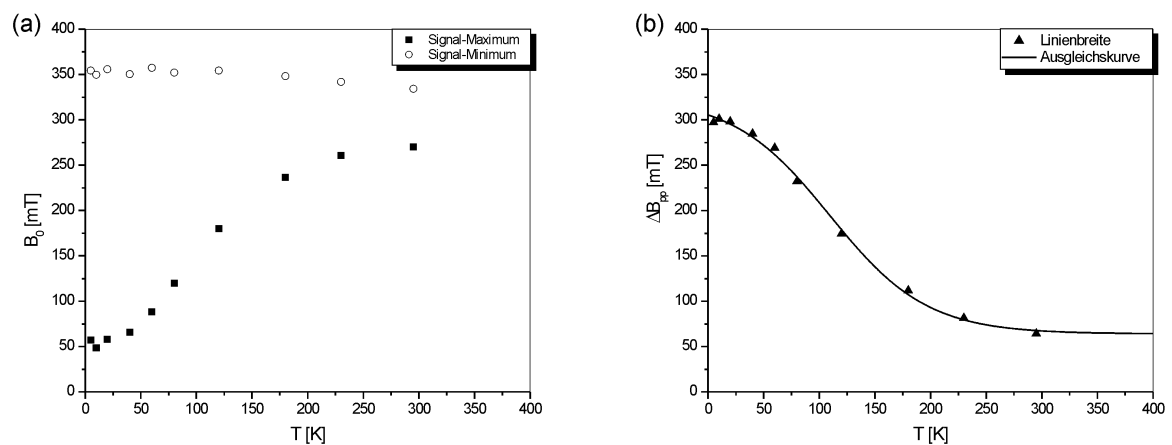


Abb. 17.8: (a) Position für das Maximum und Minimum des c.w. EPR-Signals von Kohlenstoffnanoröhren der Firma *NanoCarbLabs* in Abhängigkeit von der Temperatur bei 9.40 GHz. (b) Linienbreite ΔB_{pp} in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Linienbreite entspricht der Differenz der magnetischen Feldstärken zwischen Minimum und Maximum des c.w. EPR-Signals.

der Temperatur T kann durch eine Ausgleichskurve der Art

$$\Delta B_{pp} = \frac{\Delta B_{pp}^{max} - \Delta B_{pp}^{min}}{1 + e^{\frac{T-T_0}{dT}}} + \Delta B_{pp}^{min}, \quad (17.2)$$

beschrieben werden. In der Literatur wird diese Gleichung als Boltzmann-Kurve bezeichnet. ΔB_{pp}^{max} und ΔB_{pp}^{min} stellen das Maximum und das Minimum der *peak-to-peak*-Linienbreite dar. T_0 beschreibt die Temperatur am Wendepunkt der Boltzmann-Kurve und der Parameter dT gibt die Steigung der Kurve an. Der Verlauf der *peak-to-peak*-Linienbreite und eine Anpassung durch Gleichung 17.2 sind in Abbildung 17.8(b) gezeigt. Die erhaltenen Daten für die Anpassung der Boltzmann-Kurve an die Meßwerte sind in Tabelle 17.3 angegeben.

Tabelle 17.3: Daten für die Anpassung der Ausgleichskurve 17.2 an die temperaturabhängige *peak-to-peak*-Linienbreite der Kohlenstoffnanoröhren aus Abbildung 17.8(b).

Parameter	Daten
ΔB_{pp}^{max} [mT]	325.4
ΔB_{pp}^{min} [mT]	64.0
T_0 [K]	109.5
dT [K]	43.6

Die EPR-Intensitäten der metallischen Katalysatorpartikel sind in Abbildung 17.9(a) als Funktion der Temperatur T und in (b) als Funktion der inversen Temperatur T^{-1} dargestellt. Nach dem Curieschen Gesetz sollte der normale Paramagnetismus zu einer linearen Abhängigkeit der EPR-Intensität von der inversen Temperatur führen. Für den nach Pauli benannten Paramagnetismus von Leitungselektronen ist die EPR-Intensität keine Funktion der Temperatur. Die in den Abbildungen 17.9(a) und (b) dargestellten Verläufe der Meßdaten können keinem der beiden Arten von Paramagnetismus direkt zugeordnet werden. Eine Verringerung der Temperatur zeigt sogar die Abnahme der EPR-Intensität bis zu einer Temperatur von 40 K. Dieses ist ein unerwartetes Verhalten. Anschließend kann mit einer weiteren Abnahme der Temperatur ein Anstieg der EPR-Intensität beobachtet werden. Aufgrund der geringen Tendenzen und apparativen Meßungenauigkeiten ist eine Deutung der Ergebnisse schwierig.

Ein ähnliches Verhalten der Linienbreite wurde für kohlenstofffreie Lithium-dotierte MoS_2 -Nanoröhren [186] und Silizium-dotierte Ferrihydrit-Nanopartikel festgestellt [182]. Für das absolute Maximum des EPR-Signals wurde mit sinkender Temperatur ebenfalls eine Verschiebung zu kleineren Magnetfeldern hin beobachtet. Der maximale Wert für die *peak-to-peak*-Linienbreite ΔB_{pp}^{max} ist für diese Proben sogar unter die Nullfeld-Grenze verschoben und kann nicht mehr detektiert werden.

In [186] werden zwei verschiedene Mechanismen für das Signal der metallischen Katalysatorpartikel diskutiert. Zum einen könnte die Linienbreite auf eine von paramagnetischen Defekten induzierte Relaxation der Leitungselektronen zurückgeführt werden. Auch ist in diesem Modell der Einfang von Leitungselektronen durch nicht-magnetische Defekte möglich. Zum anderen könnte die Linienverbreiterung aufgrund einer lokalen Verteilung der Austausch-Kopplungskonstanten auftreten. Ein solches Verhalten wird durch das *random-exchange Heisenberg antiferromagnetic chain*-Modell vorhergesagt [186]. Das Modell beschreibt auch den in den Kohlenstoffnanoröhren beobachteten Wechsel der ersten Ableitung der temperaturabhängigen Intensität. So wird in den MoS_2 -Nanoröhren

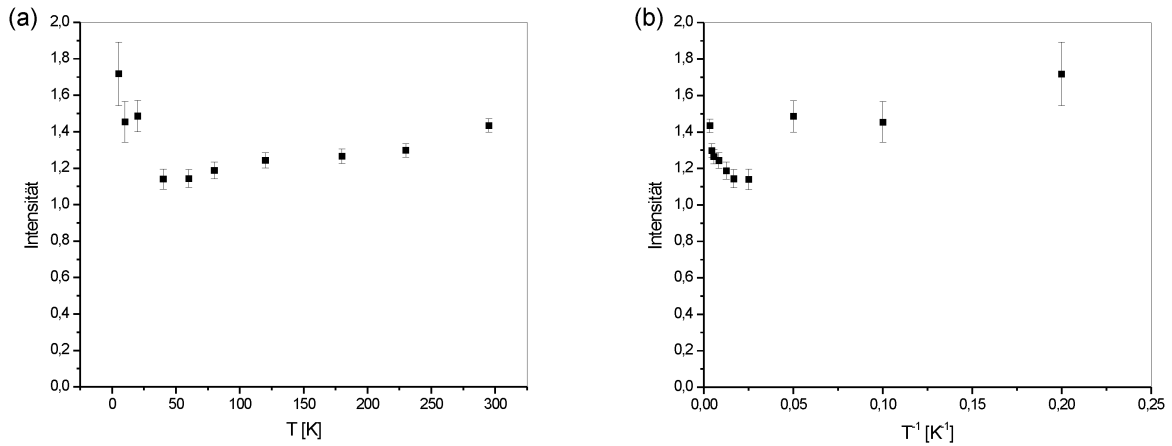


Abb. 17.9: Abhängigkeit der Intensität der NCL-Kohlenstoffnanoröhren von der Temperatur (a) und der inversen Temperatur (b) bei einer Frequenz von 9.4 GHz.

für Temperaturen oberhalb von 50 K eine Zunahme der Intensitäten gemäß $I \propto T^{-a}$ mit $0 \leq a \leq 1$ nachgewiesen.

Anhand eines Modells von Nagata und Ishihara [187] wird in [182] eine Änderung der *peak-to-peak*-Linienbreite ΔB_{pp} in superparamagnetischen Partikeln vorgestellt. Diese wird aufgrund von Entmagnetisierungsfeldern beliebig orientierter Partikel hervorgerufen. Das Modell sagt eine Änderung des Resonanzfelds δB_{res} von der Linienbreite ΔB_{pp} nach

$$\delta B_{res} \propto \Delta B_{pp}^n \quad (17.3)$$

voraus. Der Parameter n besitzt für eine statistische Verteilung von Orientierung, Form und Größe der Partikel einen Wert von 3.

Für die Kohlenstoffnanoröhren der Firma *NanoCarbLabs* wird das Resonanzfeld aus dem Nulldurchgang der c.w. EPR-Spektren ermittelt. Das Resonanzfeld in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 17.10(a) aufgetragen. Der nach Gleichung (17.3) erwartete Verlauf wird durch eine Ausgleichskurve (durchgezogene Funktion) bestätigt. Der maximale Wert für das Resonanzfeld B_{res}^{max} ergibt sich aus der Hochtemperatur-Grenze (gestrichelte Linie) zu 308 mT. Die doppelt-logarithmische Auftragung der Daten in Abbildung 17.10(b) erlaubt eine Bestimmung des Parameters n . In einem Temperaturbereich zwischen 5 und 80 K wird für n ein Wert von 3.1 erhalten. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Modell von Nagata und Ishihara. Zwischen 120 und 295 K nimmt der Parameter n nur noch einen Wert von 1.8 an. Auch in [182] wird eine Abnahme im Bereich höherer Temperaturen beobachtet. Die Abnahme der effektiven Linienbreite könnte auf eine verstärkte Beweglichkeit der Nanopartikel infolge der erhöhten thermischen Energie hinweisen.

In anderen Veröffentlichungen wird die Verringerung der Linienbreite in den EPR-Spektren ferromagnetischen Inhomogenitäten zugeschrieben, die eine Verschmälerung des Signals durch Austausch-Wechselwirkungen verursachen [188, 189].

17.2.3 Multifrequenz c.w. EPR-Spektroskopie

Die Linienbreite der metallischen Katalysatorpartikel wird in verschiedenen Frequenzbändern untersucht. Dies ist in Abbildung 17.11 dargestellt.

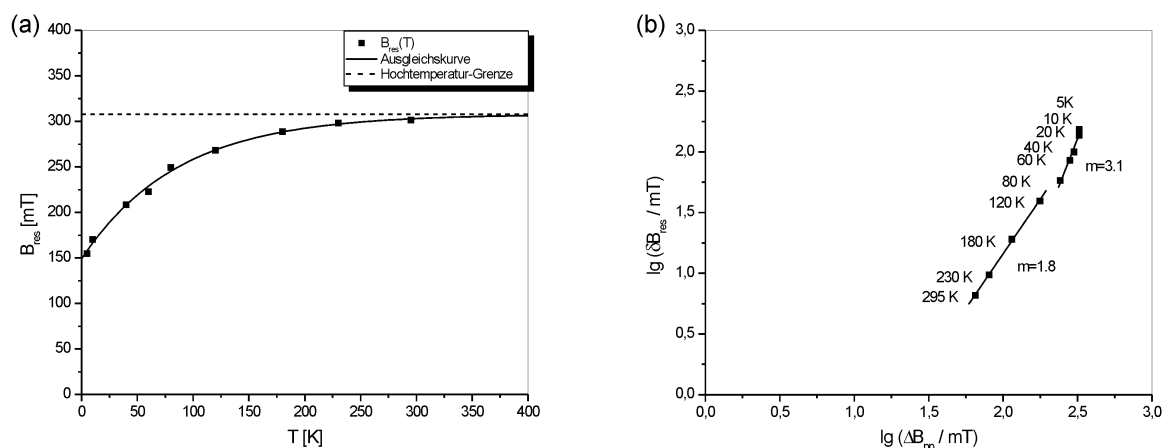


Abb. 17.10: (a) Abhängigkeit des Resonanzfelds B_{res} von der Temperatur für das breite Signal der metallischen Katalysatorpartikel in den Kohlenstoffnanoröhren der Firma *NanoCarbLabs*. Die durchgezogene Linie beschreibt eine Exponential-Kurve. Der Verlauf der gestrichelt dargestellten Linie zeigt die Hochtemperatur-Grenze für das Resonanzfeld B_{res} an. (b) Doppelt-logarithmische Auftragung der Daten aus (a) und Regressionsgeraden für die Bereiche hoher und tiefer Temperaturen.

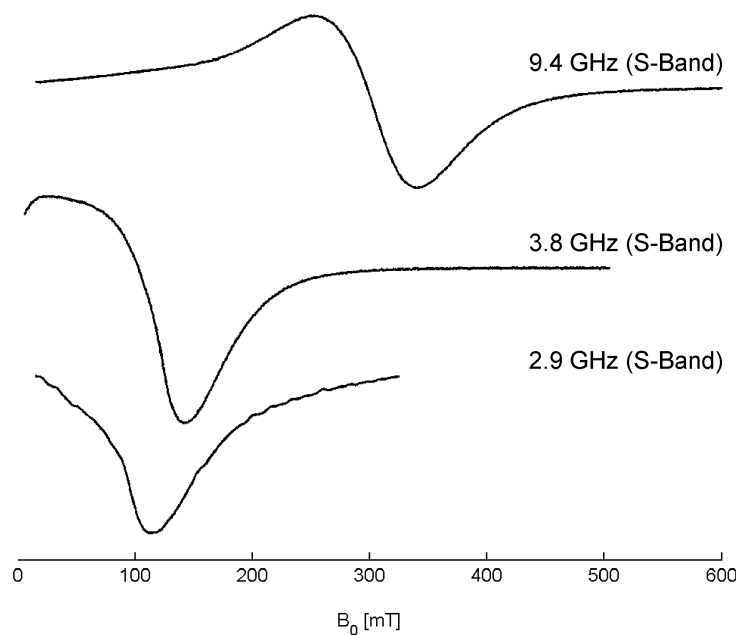


Abb. 17.11: C.w. EPR-Spektren der AP-Kohlenstoffnanoröhren als Funktion der Mikrowellenfrequenz bei Raumtemperatur.

Der Nulldurchgang des c.w. EPR-Signals erfährt mit sinkender Mikrowellenfrequenz eine zunehmende Verschiebung zu tieferen Magnetfeldern, die ausschließlich auf den Elektronen-Zeeman-Effekt zurückgeführt werden kann.

Das absolute Maximum wird bei geringen Mikrowellenfrequenzen nicht mehr detektiert. Folglich ergibt sich eine Nullfeld-Absorption. Eine starke Verteilung von g -Werten ist auszuschließen, da in den Messungen keine Abhängigkeit der Linienbreite von der magnetischen Feldstärke beobachtet wird.

18 N@C₆₀ UND N@C₇₀ IN KOHLENSTOFFNANORÖHREN

Zu Beginn dieses Kapitels wird die Einlagerung endohedraler Fullereene in Kohlenstoffnanoröhren beschrieben. Nach einer Bestimmung der Einlagerungsfaktoren werden die verschiedenen Proben mit Hilfe der EPR-Spektroskopie untersucht. Zum einen wird der Einfluß der verschiedenen Anreicherungsstufen auf die Spektren diskutiert. Zum anderen wird das Relaxationsverhalten der beiden am höchsten angereicherten Proben studiert und ein aus der Literatur bekanntes Modell für die beobachteten Relaxationsprozesse zur Erklärung herangezogen.

18.1 C.w. EPR-Spektroskopie an N@C₆₀ und N@C₇₀ in Kohlenstoffnanoröhren

Im Jahr 1998 wurde von Smith *et al.* auf die Einlagerung von Fullerenen in Kohlenstoffnanoröhren hingewiesen [190,191]. Aufgrund ihrer Erbsenschalen-ähnlichen Struktur werden diese Substanzen auch als *peapods* (engl.) bezeichnet. In Abbildung 18.1 ist eine (10,10)-Kohlenstoffnanoröhre mit eingelagerten endohedralen Fullerenen N@C₆₀ dargestellt. Durch die Möglichkeit diese Verbindungen auch unter milden Bedingungen darzustellen, konnten auch die bei höheren Temperaturen thermisch instabilen endohedralen Fullerene N@C₆₀ und N@C₇₀ für die Einlagerung verwendet werden [15,192]. Erste EPR-Untersuchungen an endohedralen Fullerenen in Kohlenstoffnanoröhren wurden 2004 durchgeführt [16].

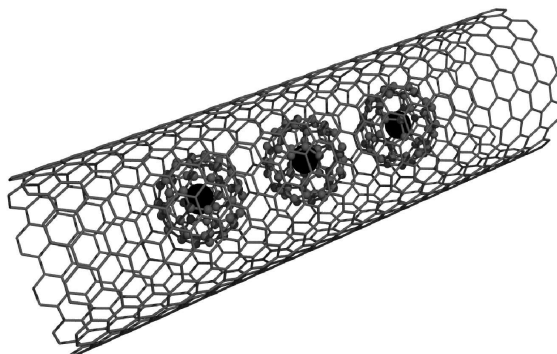


Abb. 18.1: Endohedrale Fullerene N@C₆₀ in einer (10,10)-Kohlenstoffnanoröhre (achiral, *armchair*-Struktur).

18.1.1 Einlagerung von N@C₆₀ und N@C₇₀ in Kohlenstoffnanoröhren

Die Einlagerung der endohedralen Fullerene N@C₆₀ und N@C₇₀ in Kohlenstoffnanoröhren (o-SWNT) erfolgt nach einer Vorschrift von Yudasaka *et al.* in der flüssigen Phase [192]. Zur Darstellung von (N@C₆₀)@SWNT und (N@C₇₀)@SWNT werden 5 mg der endohedralen Fullerene in 50 mL abs. Ethanol (puriss. p.a., Merck) für 3 min. im Ultraschallbad dispergiert. Das Gemisch wird anschließend mit 5 mg o-SWNT-Material versetzt und für 24 h unter Ausschluß von Licht belassen. Danach wird das Ethanol entfernt und der Rückstand im Hochvakuum bei 10⁻⁶ mbar getrocknet. Der Feststoff wird in Toluol aufgenommen und über eine Polycarbonat-Membran (Millipore, Typ VCTP, Durchmesser 47 mm) mit einer Porengröße von 0.1 µm vakuumfiltriert. Zur Erhöhung der Saugleistung wird der Filterquerschnitt durch gelochte Teflonscheiben auf einen Durchmesser von 10 mm reduziert. Nach der quantitativen Entfernung von nicht-eingelagerten endohedralen Fullerenen durch Waschen mit Toluol wird der Feststoff erneut im Hochvakuum getrocknet. Zur Darstellung von (N@C₇₀)@SWNT in der höchsten Anreicherungsstufe werden 300 µg N@C₇₀ (40000 ppm) in 10 mL abs. Ethanol für 3 min. im Ultraschallbad dispergiert. Das weitere Vorgehen und die Aufarbeitung des Produktes sind der oben beschriebenen Prozedur analog.

18.1.2 Einlagerungsfaktoren

Die Einlagerungsfaktoren der endohedralen Fullerene in den Kohlenstoffnanoröhren werden durch Vergleich der EPR-Intensitäten mit dem externen Spin-Standard Galvinoxyl erhalten. Zur Minimierung apparativer Fehlerquellen werden die c.w. EPR-Spektren mit möglichst gleichen Meßparametern aufgenommen. Für die Leistung wird zur Vermeidung von Sättigungseffekten ein Wert von 10 µW verwendet. Als Modulations-Frequenz wird der minimale Wert von 1.53 kHz ausgewählt. Im Anschluß werden die Messungen auf die gleiche Spektrometerempfindlichkeit und Anzahl an Akkumulationen normiert. Zur Trennung der Signale der endohedralen Fullerene in Kohlenstoffnanoröhren vom Untergrund werden die c.w. EPR-Spektren zuerst integriert. Danach wird der Untergrund durch ein Polynom vom fünften Grad angepaßt und subtrahiert. Für einen direkten Vergleich der Fläche des Spin-Standards mit den Flächen von (N@C₆₀)@SWNT und (N@C₇₀)@SWNT muß außer der Normierung der Meßparameter auch die unterschiedliche Spin-Quantenzahl berücksichtigt werden. Das organische Radikal Galvinoxyl besitzt eine Spin-Quantenzahl von $S = 1/2$. Aufgrund seiner drei ungepaarten Elektronen verfügt das in den endohedralen Fullerenen eingeschlossene atomare Stickstoff-Atom über eine Spin-Quantenzahl von $S = 3/2$. Die Flächen für die Spektren von (N@C₆₀)@SWNT und (N@C₇₀)@SWNT müssen daher durch den Faktor 3 dividiert werden. Für (N@C₆₀)@SWNT (5000 ppm) folgt für die Anzahl an Spins in der Probe ein Wert von $1.40 \cdot 10^{14}$. Im Fall der (N@C₇₀)@SWNT-Probe (40000 ppm) ergibt sich ein Wert von $1.2 \cdot 10^{15}$ Spins.

Die Anzahl an eingelagerten Spins in den Proben wird mit den Anreicherungsgraden in eine Gesamtzahl eingelagerter endohedraler Fullerene umgerechnet. Eine quantitative Bestimmung der Massenzunahme für die Kohlenstoffnanoröhren durch die Einlagerung ist nicht möglich. Ebenso ist ein Rückschluß auf die Masse von nicht in die Kohlenstoffnanoröhren eingelagerten Fullerenen aussichtslos. Das Versagen beider Methoden ist auf die geringe Anzahl an eingelagerten Fullerenen zurückzuführen. Zur Abschätzung der Anzahl an eingelagerten endohedralen Fullerenen werden die Molmassen von N@C₆₀ und N@C₇₀ mit denen der leeren Fullerene C₆₀ (720 g/mol) und C₇₀ (840 g/mol) gleichgesetzt. Die absolut erhaltenen Werte können verglichen werden, da die Gesamtmassen der EPR-Proben äquivalent sind. In der (N@C₆₀)@SWNT-Probe sind $2.95 \cdot 10^{16}$ C₆₀-Fullerene

eingelagert und in der (N@C₇₀)@SWNT $3.02 \cdot 10^{16}$ C₇₀-Fullerene. Die Anzahl an eingelagerten Fullerenen kann als identisch betrachtet werden. Es ist somit keine Präferenz der Kohlenstoffnanoröhren für eines der endohedralen Fullerene festzustellen. Das Verhältnis der Massen von eingelagerten Fullerenen zu Kohlenstoffnanoröhren ergibt sich für C₆₀ zu 1.8 % (g/g) und für C₇₀ zu 2.1 % (g/g). Der Unterschied in den Einlagerungsfaktoren beruht auf den verschiedenen Molmassen der eingelagerten Fullerene.

18.1.3 N@C₆₀ in Kohlenstoffnanoröhren

In Abbildung 18.2 sind die c.w. EPR-Spektren der Proben N@C₆₀ (500 ppm) und (N@C₆₀)@SWNT (500 ppm) dargestellt. Die ¹⁴N-Hyperfein-Wechselwirkung der endohedralen Fullerene ist in beiden Spektren gut aufgelöst. Das Spektrum von (N@C₆₀)@SWNT (500 ppm) weist zusätzlich unerwartete Signaturen auf, deren Positionen in der Abbildung anhand von Pfeilen markiert sind. Die Herkunft dieser Signaturen könnte mit Hilfe einer Wechselwirkung zwischen den eingelagerten endohedralen Fullerenen und den Kohlenstoffnanoröhren erklärt werden, die eine geringfügige Verzerrung der Symmetrie der N@C₆₀-Käfige bedingt. Das Stickstoff-Atom im Inneren des Käfigs würde dann durch diese Wechselwirkung eine Nullfeld-Aufspaltung erfahren (Kapitel 4.1.5, Seite 17).

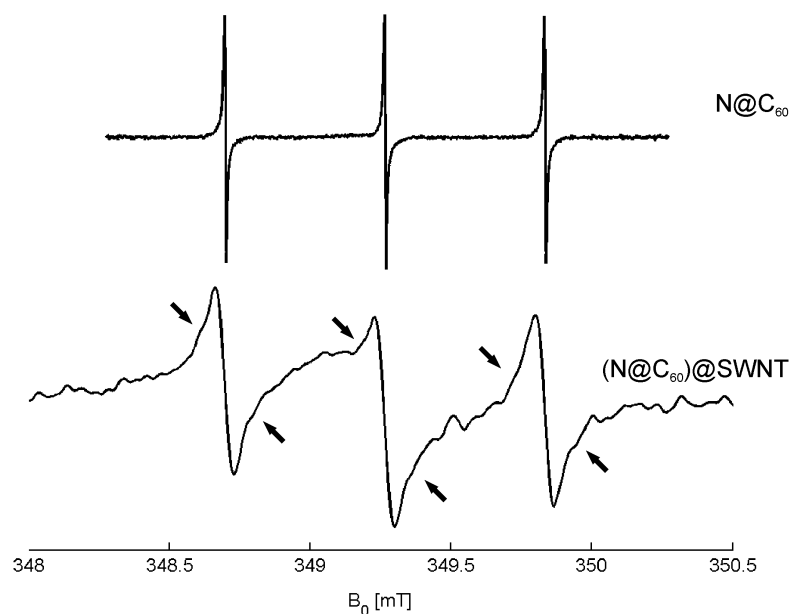


Abb. 18.2: C.w. EPR-Spektren der Proben N@C₆₀ im Festkörper (oben) und (N@C₆₀)@SWNT (unten) mit einem Anreicherungsgrad von 500 ppm bei einer Frequenz von 9.8 GHz und Raumtemperatur. Die mit Pfeilen gekennzeichneten Positionen deuten auf eine mögliche Nullfeld-Wechselwirkung infolge der Einlagerung hin.

Außerdem zeigt das Spektrum von (N@C₆₀)@SWNT (500 ppm) bei einer magnetischen Feldstärke von etwa 349 mT ein breites Untergrundsignal. Das Zentrum dieses Signals ist gegenüber dem $m_I=0$ Zustand des ¹⁴N-Tripletts zu leicht tieferem Feld verschoben. Trotzdem ist das EPR-Signal von (N@C₆₀)@SWNT die dominierende Komponente. Die Verbreiterung der Stickstoff-Signale in den Spektren der (N@C₆₀)@SWNT-Probe im Vergleich zur N@C₆₀-Probe kann nicht auf eine dipolare Wechselwirkung der paramagneti-

schen Zentren zurückgeführt werden (Kapitel 16). Aufgrund der schwachen Intensität der (N@C₆₀)@SWNT-Probe (500 ppm) mußte eine im Verhältnis zur *peak-to-peak*-Linienbreite von 0.06 mT zu große Modulations-Amplitude verwendet werden. Dadurch könnte eine zusätzliche Verbreiterung der Linien entstanden sein. Aus den gleichen Gründen könnte auch die Mikrowellenleistung (1 mW) infolge von Sättigungs-Effekten eine Verbreiterung der Signale bewirkt haben. Die Meßparameter sind in Tabelle 18.1 zusammengefaßt.

Tabelle 18.1: Meßparameter für die c.w. EPR-Spektren der Proben (N@C₆₀)@SWNT (500 ppm) und (N@C₆₀)@SWNT (5000 ppm) in den Abbildungen 18.2 und 18.3.

	(N@C ₆₀)@SWNT	
	500 ppm	5000 ppm
m.w.-Leistung [mW]	1.000	0.100
Modulations-Amplitude [mT]	0.030	0.030
Modulations-Frequenz [kHz]	100.000	6.250
Konversionszeit [ms]	164.000	164.000
Zeitkonstante [ms]	164.000	164.000
Auflösung [Punkte]	1024.000	1024.000
Temperatur [K]	295.000	295.000

Die c.w. EPR-Spektren der auf 5000 ppm angereicherten Proben von N@C₆₀ und (N@C₆₀)@SWNT sind in Abbildung 18.3 gezeigt.

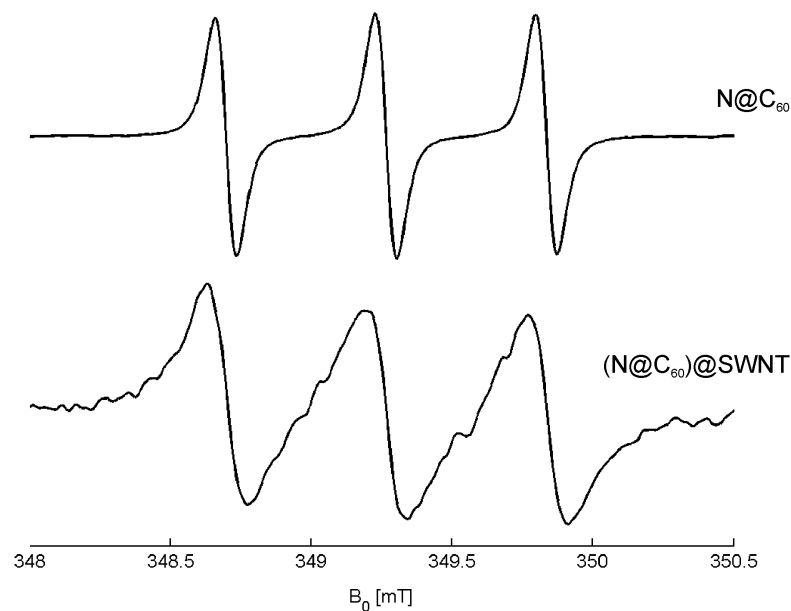


Abb. 18.3: C.w. EPR-Spektren der Proben N@C₆₀ im Festkörper (oben) und (N@C₆₀)@SWNT (unten) mit einem Anreicherungsgrad von 5000 ppm bei einer Frequenz von 9.8 GHz und Raumtemperatur.

Sowohl für N@C₆₀ als auch für (N@C₆₀)@SWNT ist eine deutliche Verbreiterung der Signale durch den zehnfach höheren Anreicherungsgrad zu erkennen. Die *peak-to-peak*-

Linienbreite für die (N@C₆₀)@SWNT-Probe beträgt 0.14 mT. Das Untergrundsignal bei einer magnetischen Feldstärke von etwa 349 mT tritt deshalb kaum noch in Erscheinung. Es bewirkt nur eine geringe Abschwächung des absoluten Maximums für den $m_I=0$ -Übergang des Stickstoff-Atoms. Die auf eine mögliche Nullfeld-Aufspaltung deutende Signatur - durch Pfeile gekennzeichnete Positionen in Abbildung 18.2 - wird ebenfalls durch die große Linienverbreiterung überlagert. Eine apparative Verbreiterung ist aufgrund der in Tabelle 18.1 aufgeführten Messparameter weitestgehend auszuschließen. Die Linienverbreiterung ist nicht auf dipolare Wechselwirkungen zurückzuführen (Kapitel 16). In beiden Proben bedingt jedoch der höhere Anreicherungsgrad der endohedralen Fullerene eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Stickstoffen. Für die (N@C₆₀)@SWNT-Probe ist außerdem noch eine Wechselwirkung mit den anderen paramagnetischen Zentren innerhalb der SWNT-Probe zu berücksichtigen.

Das Spektrum der Probe von (N@C₆₀)@SWNT (500 ppm) und dessen numerische Simulation sind in Abbildung 18.4 dargestellt. Für die Simulation wurde das Programm EASYSPIN verwendet [88]. Die Simulation des Spektrums setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Zum einen erfolgt eine Simulation von (N@C₆₀)@SWNT und zum anderen die eines Untergrundsignals. Letzteres kann im Vergleich zum Signal der endohedralen Fullerene in den Kohlenstoffnanoröhren als ein zu tieferem Magnetfeld verschobenes Signal bei etwa 349 mT beobachtet werden. Die Herkunft des Signals wird, wie oben beschrieben, auf die elektronischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren zurückgeführt. Das Signal wird in der Simulation durch eine einzelne Linie repräsentiert, der ein Elektronenspin von $S=1/2$ zugeordnet ist. Für die Linie wird eine Lorentz-Form angenommen. In der Realität kann die Linienform durch eine Überlagerung von Signalen der Leitungselektronen und Defektzentren erzeugt sein. Die Daten für die numerische Simulation des Spektrums sind in Tabelle 18.2 angegeben.

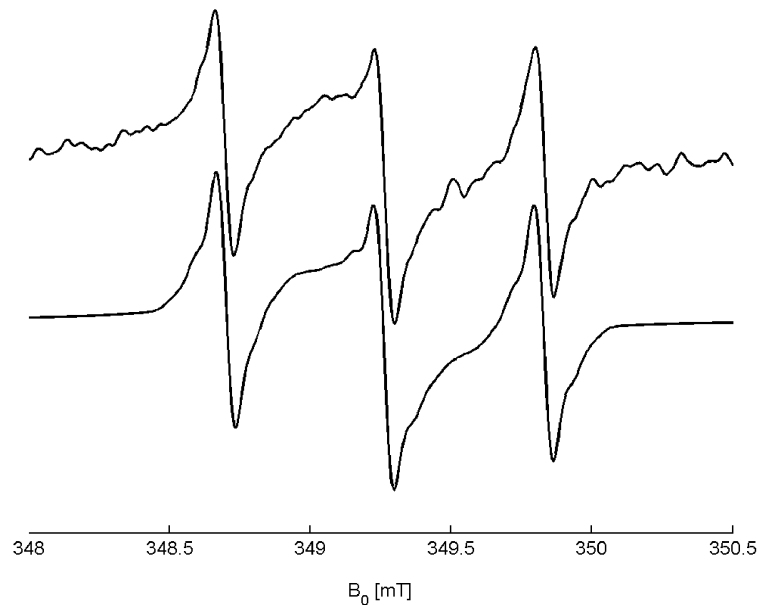


Abb. 18.4: C.w. EPR-Spektrum der Probe (N@C₆₀)@SWNT mit einem Anreicherungsgrad von 500 ppm (oben) und numerische Simulation (unten) bei einer Frequenz von 9.8 GHz und Raumtemperatur.

In der Simulation für (N@C₆₀)@SWNT wird außer der isotropen Hyperfein-

Wechselwirkung noch eine Nullfeld-Wechselwirkung angenommen. Die Nullfeld-Aufspaltung erlaubt die Simulation der in Abbildung 18.2 durch Pfeile gekennzeichneten Signale und beschreibt die Verzerrung der endohedralen Fullerene durch die Einlagerung in Kohlenstoffnanoröhren. Nach einer Normierung auf die gleiche Amplitude werden die Spektren von (N@C₆₀)@SWNT und dem Untergrund im Verhältnis 73 zu 27 gewichtet. Das resultierende Gesamtspektrum zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum von (N@C₆₀)@SWNT (500 ppm).

Tabelle 18.2: Daten für die numerische Simulation des c.w. EPR-Spektrums der Probe (N@C₆₀)@SWNT (500 ppm) in Abbildung 18.2 bei einer Frequenz von 9.8 GHz.

	(N@C ₆₀)@SWNT	Untergrundsignal
Elektronenspin S [MHZ]	1.5000	0.5000
<i>g</i> -Wert	2.0023	2.0027
<i>a</i> _{iso} [MHZ]	15.8500	0.0000
Nullfeld-Parameter D [MHZ]	2.4000	0.0000
Nullfeld-Parameter E [MHZ]	0.0000	0.0000
D- <i>strain</i> [MHZ]	0.1000	0.0000
E- <i>strain</i> [MHZ]	0.1000	0.0000
Linienbreite [mT]	0.0800	0.6500
Linienform	Gauss	Lorentz
Auflösung [Punkte]	1024.0000	1024.0000
Temperatur [K]	295.0000	295.0000
Signalamplitude [%]	73.0000	27.0000

18.1.4 N@C₇₀ in Kohlenstoffnanoröhren

Die c.w. EPR-Spektren von N@C₇₀ (1000 ppm) und (N@C₇₀)@SWNT (1000 ppm) sind in Abbildung 18.5 gezeigt. Sie wurden mit den gleichen Meßparametern aufgenommen, die in Tabelle 18.1 für die 500 ppm Proben von N@C₆₀ und (N@C₆₀)@SWNT angegeben sind. Auch hier zeigt sich eine starke Verbreiterung durch die Einlagerung der endohedralen Fullerene in die Kohlenstoffnanoröhren. Die *peak-to-peak*-Linienbreite in der (N@C₇₀)@SWNT-Probe wächst auf 0.17 mT und ist somit trotz des niedrigeren Anreicherungsgrads größer als im Fall der 5000 ppm Probe von (N@C₆₀)@SWNT (0.14 mT). Eine Einschätzung dieser interessanten Beobachtung wird in Kapitel 18.1.5 auf Seite 123 vorgenommen. Die Nullfeld-Aufspaltung für N@C₇₀ kann wegen der großen Linienbreite weder in der N@C₇₀- (1000 ppm) noch in der (N@C₇₀)@SWNT (1000 ppm)-Probe aufgelöst werden. Ein Grund für die starke Linienverbreiterung könnte ein charakteristisches Muster in der Anordnung von C₇₀ innerhalb der Kohlenstoffnanoröhren sein. Das C₇₀-Molekül ist in der Lage entlang seiner Vorzugsachse eine parallele oder senkrechte Anordnung in den Kohlenstoffnanoröhren einzunehmen [193]. Die Asymmetrie der zentralen Triplett-Komponente entsteht aufgrund der Überlagerung mit dem Untergrundsignal der Kohlenstoffnanoröhren bei 349 mT. Dieses erscheint im Vergleich zur (N@C₆₀)@SWNT-Probe (500 ppm) stärker ausgeprägt, da die erwartete doppelte Signalintensität durch die eben diskutierte Linienverbreiterung nicht auftritt.

In Abbildung 18.6 sind die c.w. EPR-Spektren der Proben N@C₇₀ (40000 ppm) und (N@C₇₀)@SWNT (40000 ppm) dargestellt. Es ist in beiden Spektren eine deutliche Li-

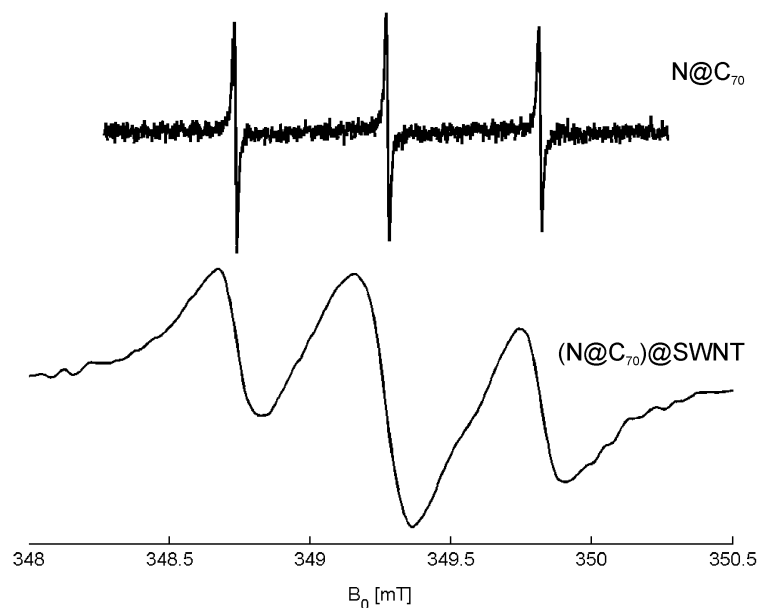


Abb. 18.5: C.w. EPR-Spektren der Proben N@C₇₀ im Festkörper (oben) und (N@C₇₀)@SWNT (unten) mit einem Anreicherungsgrad von 1000 ppm bei einer Frequenz von 9.8 GHz und Raumtemperatur.

nienverbreiterung zu erkennen, so daß keine Nullfeld-Aufspaltung von N@C₇₀ beobachtet werden kann. Die *peak-to-peak*-Linienbreite der (N@C₇₀)@SWNT-Probe (40000 ppm) ist mit 0.19 mT größer als die der (N@C₆₀)@SWNT-Probe (5000 ppm). Es sind jedoch zwei Besonderheiten festzustellen. Zum einen ist die Verbreiterung im Vergleich zur (N@C₆₀)@SWNT-Probe unerwartet klein. Zum anderen zeigt sich im Unterschied zu allen vorherigen Ergebnissen erstmals eine schmalere Linienform für das eingelagerte endohedrale Fulleren. Die große Linienbreite der (N@C₇₀)@SWNT-Probe (40000 ppm) bewirkt eine Überlagerung der einzelnen Übergänge und dadurch eine Verringerung der Amplitude für den $m_I=0$ Zustand.

18.1.5 Vergleich zwischen N@C₆₀ und N@C₇₀ in Kohlenstoffnanoröhren

Die c.w. EPR-Spektren der Proben (N@C₆₀)@SWNT (500 ppm) und (N@C₇₀)@SWNT (1000 ppm) sind in Abbildung 18.7 gezeigt. Das Signal des Stickstoffs weist dabei infolge der Verdopplung des Anreicherungsgrads eine deutliche Verbreiterung auf. Im Spektrum der Probe von (N@C₆₀)@SWNT (500 ppm) ist eine bereits in Kapitel 18.1.3 diskutierte Nullfeld-Aufspaltung zu beobachten. Diese wurde auf eine mögliche Deformation des endohedralen Fulleren durch Einbau in die Kohlenstoffnanoröhren zurückgeführt. Für die Probe (N@C₇₀)@SWNT (1000 ppm) ist wegen der großen Linienbreite keine Änderung der Nullfeld-Aufspaltung durch die Einlagerung zu beobachten.

Die in der Abbildung präsentierten Daten lassen somit für die höheren Anreicherungsgrade eine deutliche Verbreiterung der Signale erwarten. Die in Abbildung 18.8 dargestellten Spektren für (N@C₆₀)@SWNT (5000 ppm) und (N@C₇₀)@SWNT (40000 ppm) zeigen dies aber nur im Fall der (N@C₆₀)@SWNT-Probe (5000 ppm). Trotz höherem Anreicherungsgrad ist die Linienbreite im Spektrum des (N@C₇₀)@SWNT fast genauso groß

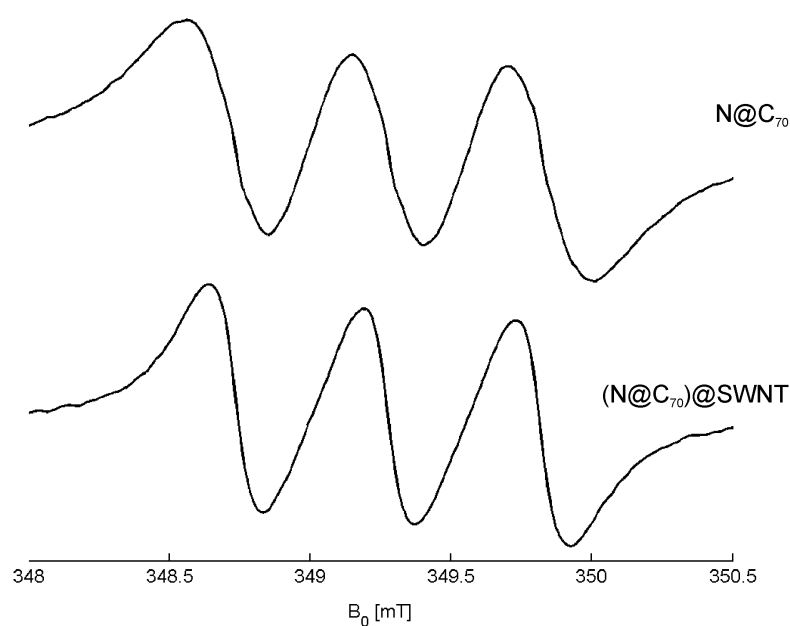


Abb. 18.6: C.w. EPR-Spektren der Proben $N@C_{70}$ im Festkörper (oben) und $(N@C_{70})@SWNT$ (unten) mit einem Anreicherungsgrad von 40000 ppm bei einer Frequenz von 9.8 GHz und Raumtemperatur.

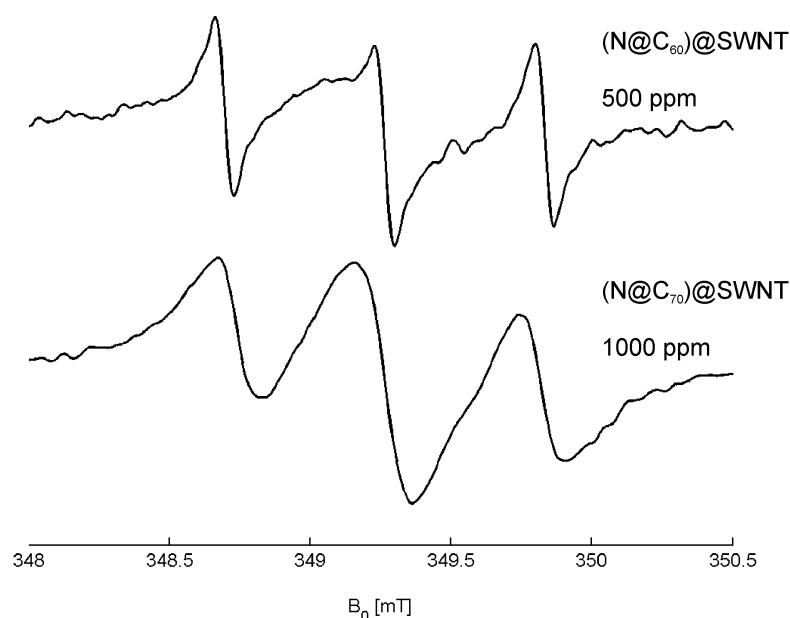


Abb. 18.7: C.w. EPR-Spektren der Proben $(N@C_{60})@SWNT$ (500 ppm, oben) und $(N@C_{70})@SWNT$ (1000 ppm, unten) bei einer Frequenz von 9.8 GHz und Raumtemperatur.

wie die von $(\text{N@C}_{60})\text{@SWNT}$. In Abbildung 18.6 wies das endohedrale Fulleren N@C_{70} in Kohlenstoffnanoröhren zudem erstmals eine Abnahme der Linienbreite im Vergleich zur nicht eingelagerten Probe auf.

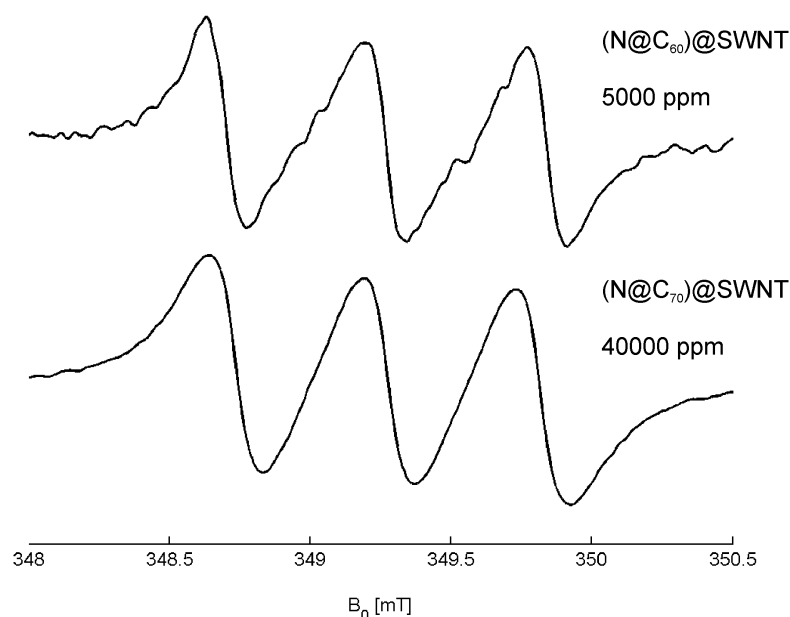


Abb. 18.8: C.w. EPR-Spektren der Proben $(\text{N@C}_{60})\text{@SWNT}$ (5000 ppm, oben) und $(\text{N@C}_{70})\text{@SWNT}$ (40000 ppm, unten) bei einer Frequenz von 9.8 GHz und Raumtemperatur.

Der Einfluß der Nullfeld-Wechselwirkung auf die Linienbreite ist für die eingelagerten N@C_{60} -Moleküle bei hohen Anreicherungsfaktoren sicher nur gering. Eine Nullfeld-Aufspaltung für die N@C_{70} -Moleküle ist aufgrund ihrer elongierten Struktur bereits im Festkörper zu beobachten. Diese ist größer als für $(\text{N@C}_{60})\text{@SWNT}$. Durch die Einlagerung von N@C_{70} in Kohlenstoffnanoröhren ist jedoch nicht zwangsläufig eine weitere Elongation und somit Vergrößerung der Nullfeld-Aufspaltung zu erwarten. Es könnte durch die Einlagerung auch eine Erhöhung der Symmetrie eintreten, die zu einer Abnahme der Nullfeld-Aufspaltung führt. Dieses Verhalten wird auch von einer senkrechten oder parallelen Orientierung der N@C_{70} -Vorzugsachse bezüglich der Längsachse der Kohlenstoffnanoröhren abhängig sein (Kapitel 19). Im Unterschied zum Festkörper sind für die Fullerene in Kohlenstoffnanoröhren auch die Anzahl und der Abstand zu den nächsten Nachbarn zu bedenken. Während im Festkörper eine kubisch-dichteste Packung mit sechs Nachbarmolekülen vorliegt, so besitzt ein Fulleren in den Kohlenstoffnanoröhren aufgrund seiner kettenartigen Anordnung nur zwei nächste Nachbarn. Das Verhalten der dipolaren Wechselwirkung kann für diesen Fall daher deutlich von den Beobachtungen im Festkörper abweichen [174] und auch eine kleinere Linienbreite zur Folge haben. Vermutlich ist die Abnahme der Linienbreite auf eine effektiv höhere Verdünnung der endohedralen Fullerene durch ihre Einlagerung zurückzuführen. Aus den in Kapitel 18.1.2 bestimmten Einlagerungsfaktoren kann abgeschätzt werden, daß die Kohlenstoffnanoröhren zu etwa 5 % mit Fullerenen besetzt sind. Das entspricht einer effektiv verbleibenden Spin-Konzentration der endohedralen Fullerene von maximal 2000 ppm. Die dipolare Verbreiterung einer in polykristalliner Matrix vorliegenden Probe von endohedralen Fullerenen des selben Anreicherungsgrads zeigt eine Linienverbreiterung aufgrund dipolarer Wechselwirkungen von

etwa 0.1 mT [174]. In Abbildung 18.9 ist die f.w.h.h.-Linienbreite der c.w. und gepulsten EPR-Signale von N@C₇₀ (40000 ppm) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

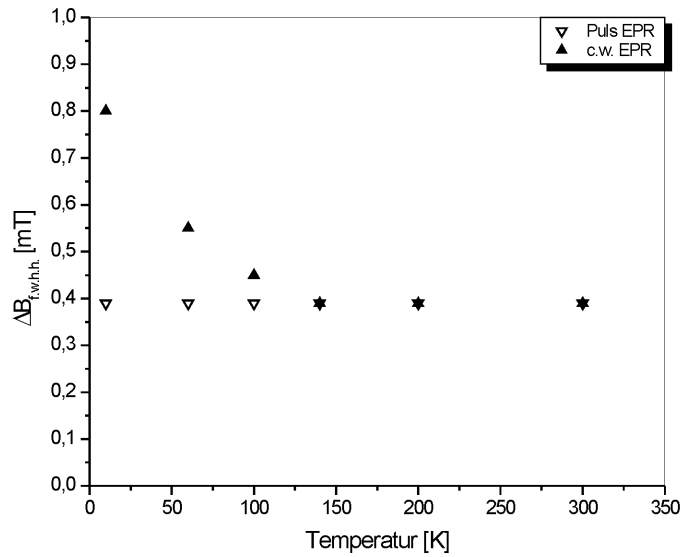


Abb. 18.9: Linienbreite (f.w.h.h.) der numerisch simulierten c.w. und gepulsten EPR-Spektren von N@C₇₀ (40000 ppm) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Simulation der Linienbreite erfolgte mit dem Programm EASYSPIN ohne Berücksichtigung einer Nullfeld-Wechselwirkung. Für die Linienform wurde ein Lorentz-Verhalten angenommen. Aus den Pulsspektren ergibt sich eine von der Temperatur unabhängige Linienbreite von 0.39 mT (f.w.h.h.). Im Gegensatz dazu wird die Linienbreite in den c.w. Spektren mit sinkender Temperatur größer. Abbildung 18.10 zeigt exemplarisch die gemessenen bzw. simulierten c.w. und gepulsten EPR-Spektren für eine Temperatur von 295 K. Die bestimmten Linienbreiten von 0.39 mT erlauben die Abschätzung einer maximalen dipolaren Verbreiterung von bis zu 0.1 mT. Aufgrund der effektiven Verdünnung der 40000 ppm Probe auf 2000 ppm infolge der Einlagerung, ist der Einfluß einer dipolaren Verbreiterung der Spektren auszuschließen. Die in den c.w. Spektren beobachtete Zunahme der Linienbreite mit sinkender Temperatur kann somit ebenfalls nicht durch dipolare Wechselwirkungen der endohedralen Fullerene untereinander erklärt werden.

Die Abnahme der Linienbreite für die (N@C₇₀)@SWNT-Probe (40000 ppm) im Vergleich zur polykristallinen N@C₇₀-Probe (40000 ppm) kann auch auf eine erhöhte Dynamik der eingelagerten Fullerene im Vergleich zum Festkörper hinweisen. Dipolare Wechselwirkungen würden dann einer zeitlichen Mittelung unterliegen und zu einer kleineren Linienbreite führen. Allgemein können dynamische Prozesse durch gepulste EPR-Messungen der Relaxationszeiten T_1 und T_2 in Abhängigkeit von der Temperatur identifiziert werden.

18.2 Elektronenspin-Echo-Experiment

18.2.1 Temperaturabhängigkeit der Spektren

Die mit der $(\pi/2 - \tau - \pi)$ -Elektronenspin-Echo-Sequenz aufgenommenen Spektren der 40000 ppm (N@C₇₀)@SWNT-Probe sind in Abbildung 18.11 (a) gezeigt. Für die Proben

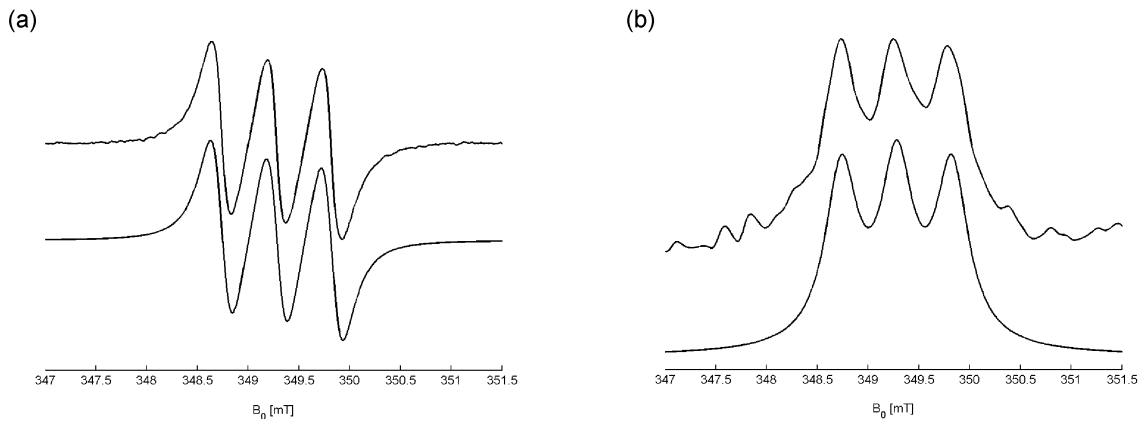


Abb. 18.10: C.w. (a) und gepulste EPR-Spektren (b) der Probe $(N@C_{70})@SWNT$ (40000 ppm) bei einer Frequenz von 9.8 GHz und einer Temperatur von 295 K. In der Abbildung sind die gemessenen (oben) und numerisch simulierten Spektren (unten) dargestellt.

mit den niedrigen Anreicherungsgraden konnten aufgrund der geringen Anzahl ungepaarter Elektronen in endlicher Zeit keine verwertbaren Spektren akkumuliert werden. Die Pulsdauern betragen 14 ns für den $\pi/2$ Puls und 26 ns für den π Puls. Der Pulsabstand τ wird auf 200 ns festgesetzt. Zur Verbesserung des S/N-Verhältnisses werden die Spektren fortlaufend über drei nacheinander folgende Punkte gemittelt. Die Puls-Spektren werden anschließend auf die gleiche Amplitude normiert und mit den in Abbildung 18.11 (b) dargestellten c.w. EPR-Spektren verglichen. Für das $(\pi/2 - \tau - \pi)$ -Elektronenspin-Echo-Experiment wird bis zu einer Temperatur von 140 K ein Anstieg der Echointensität beobachtet, die an einer Zunahme des S/N-Verhältnisses beobachtet werden kann. Ab einer Temperatur von etwa 80 K ist eine deutliche Abnahme der Echointensität zu erkennen. Die Hyperfein-Aufspaltung kann für eine Temperatur von 10 K aufgrund einer starken Linienverbreiterung nicht mehr aufgelöst werden. In den c.w. EPR-Spektren erfolgt eine zu den Pulsmessungen analoge Linienverbreiterung, jedoch nimmt das S/N-Verhältnis mit abnehmender Temperatur kontinuierlich zu.

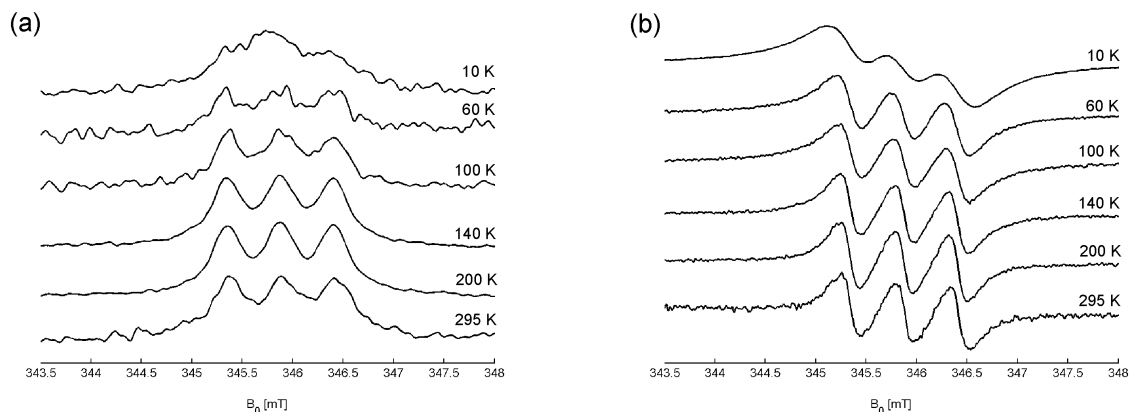


Abb. 18.11: (a) $(\pi/2 - \tau - \pi)$ -Elektronenspin-Echo-Spektren und (b) c.w. EPR-Spektren der Probe $(N@C_{70})@SWNT$ (40000 ppm) bei einer Frequenz von 9.7 GHz in Abhängigkeit von der Temperatur.

18.3 Relaxationszeiten

Die Beobachtung dynamischer Prozesse und molekularer Dynamiken erfolgt über die Messung der Relaxationszeiten T_1 und T_m . Nach einer Auswertung der Daten werden die Aktivierungsenergie E_a und Korrelationszeit τ_c für einen temperaturaktivierten Prozeß bestimmt.

18.3.1 Spin-Gitter-Relaxationszeit

Der Verlauf der Spin-Gitter-Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur wird mit dem in Kapitel 10.1 vorgestellten *inversion recovery*-Experiment verfolgt. Als Pulsdauern werden Werte von 14 ns für den $\pi/2$ Puls und 26 ns für die π Pulse verwendet. Der Pulsabstand τ beträgt 200 ns. Die Spektren werden am Maximum des Zentralübergangs aufgenommen und mit einer biexponentiellen Kurve angepaßt. In Abbildung 18.12 sind die logarithmierten Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 der Proben (N@C₆₀)@SWNT (5000 ppm) und (N@C₇₀)@SWNT (40000 ppm) als Funktion der Temperatur dargestellt. Für beide Proben wird ein Minimum der Spin-Gitter-Relaxationszeit bei einer Temperatur von etwa 100 K beobachtet. Die absoluten Minima der Komponenten 1 und 2 unterscheiden sich dabei sowohl in der (N@C₆₀)@SWNT als auch in der (N@C₇₀)@SWNT-Probe geringfügig. Diese Abweichungen können vermutlich auf die Meßungenauigkeiten der kurzen Relaxations-Mode 2 zurückgeführt werden.

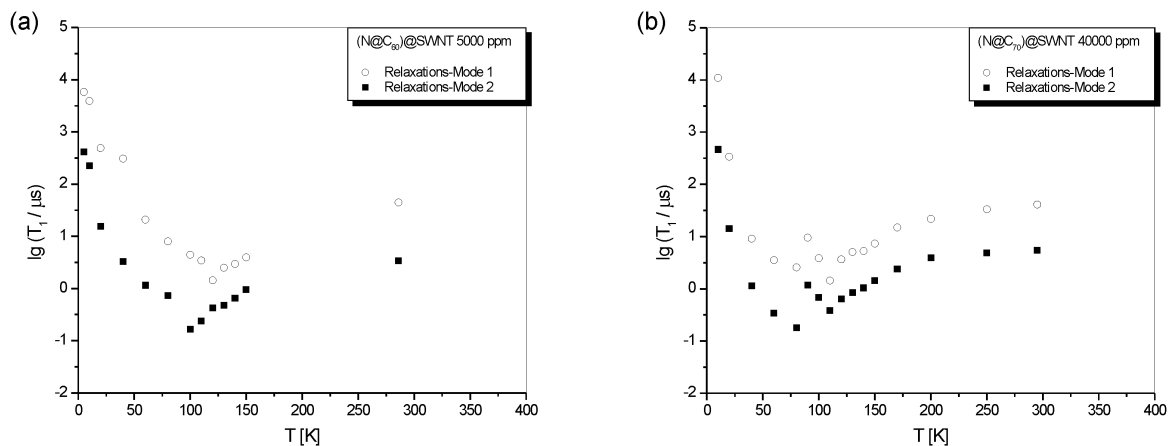


Abb. 18.12: Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 in Abhängigkeit von der Temperatur für die Proben (N@C₆₀)@SWNT (5000 ppm) (a) und (N@C₇₀)@SWNT (40000 ppm) (b). Die Datenpunkte wurden bei einer Frequenz von 9.7 GHz aufgenommen.

18.3.2 Korrelationsmodell für die Spin-Gitter-Relaxation

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 der Proben (N@C₆₀)@SWNT (5000 ppm) und (N@C₇₀)@SWNT (40000 ppm) zeigte in Abbildung 18.12 ein absolutes Minimum bei einer Temperatur von etwa 100 K. Dieses ungewöhnliche Verhalten deutet auf einen thermisch aktivierten Prozeß hin. Für die Zeitspanne zwischen zwei Ereignissen dieses Prozesses wird die Korrelationszeit τ_c angenommen. Für einen thermisch aktivierten Prozeß wird die Abhängigkeit der Korrelationszeit τ_c von der Temperatur beschrieben durch

$$\tau_c = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}}, \quad (18.1)$$

worin τ_0 die Korrelationszeit der Hochtemperatur-Grenze angibt. Die Spin-Gitter-Relaxation beruht auf einem Energie-Transfer zwischen den Spins und dem Gitter, der auf lokale fluktuierende Magnetfelder zurückgeführt werden kann. In Flüssigkeiten oder Medien geringer Viskosität werden diese Felder durch molekulare Bewegungen hervorgerufen. Die Relaxationsrate $1/T_1$ kann unter der Annahme nicht-korrelierender Fluktuationen für die drei Raumrichtungen angegeben werden als

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{\tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2}. \quad (18.2)$$

Diese Gleichung gilt nur im *Redfield limit*, das heißt für die Bedingung $\tau_c \ll 1/\delta\omega$. Die Größe $\delta\omega$ beschreibt die durch die Bewegung verursachte maximale Änderung der Frequenz. Das *Redfield limit* wird für Bewegungen angewendet, die schnell genug sind, um den Teil der anisotropen Wechselwirkungen zu mitteln, den sie modulieren.

Stochastische Prozesse können durch die Spektrale Dichte-Funktion $J(\omega)$ beschrieben werden [59, 61, 194]. Die Spektrale Dichte-Funktion wird durch eine Fourier Transformation aus der Autokorrelations-Funktion $G(\tau)$ des stochastischen Prozesses berechnet [61]. Diese Autokorrelations-Funktion beschreibt die Korrelation zwischen einem lokalen Feld zur Zeit $t + \tau$ mit dem zur Zeit t . Oftmals genügt zur Beschreibung von $G(\tau)$ bzw. von $J(\omega)$ die Angabe einer einzigen Korrelationszeit τ_c [194]. Allgemein ist für $J(\omega)$ eine monotone Abnahme mit steigendem ω und eine Breite in der Größenordnung von $1/\tau_c$ zu beobachten. Das Integral von $J(\omega)$ von 0 bis ∞ ist unabhängig von τ_c . Für eine exponentielle Abnahme von $G(\tau)$ ist $1/T_1$ im *Redfield limit* proportional zu $J(\omega_S)$. Das Verhalten der Spektralen Dichte ist für zwei verschiedene Korrelationszeiten τ_c in Abbildung 18.13 veranschaulicht. Es ist zu erkennen, daß das Maximum der spektralen Dichte einer Relaxations-Mode beim Übergang vom X-Band (10 GHz) zum W-Band (100 GHz) um einen Faktor von etwa 8 verringert wird. Das Minimum im Verlauf der Spin-Gitter-Relaxationszeiten als Funktion von der Temperatur sollte daher im W-Band entsprechend weniger stark ausgeprägt sein und somit schwieriger identifiziert werden können.

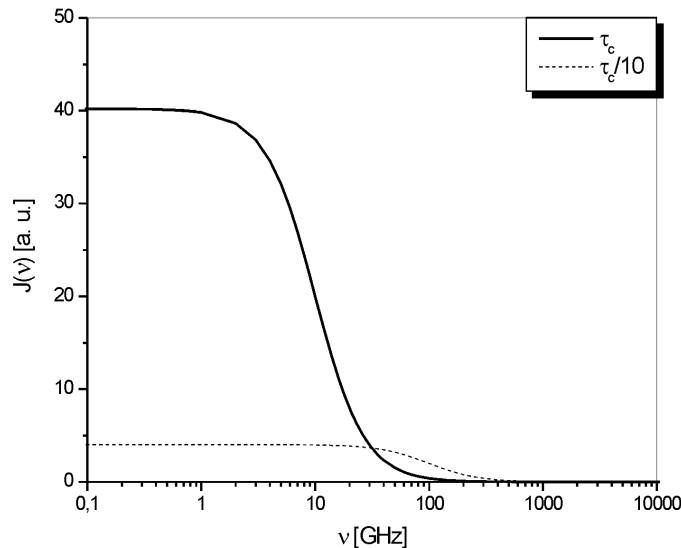


Abb. 18.13: Spektrale Dichte in Abhängigkeit von der Mikrowellenfrequenz ν für eine fiktive Korrelationszeit τ_c .

Ein Maximum für $J(\omega_S)$ zwischen den eben beschriebenen Grenzfällen wird für die

Bedingung

$$\omega_S \tau_c^{max} = \omega_S \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B T_{max}}} \approx 1 \quad (18.3)$$

erhalten, in der T_{max} durch die Temperatur der maximalen Korrelationszeit τ_c^{max} definiert ist. Das Einsetzen der Gleichungen (18.1) und (18.3) in Gleichung (18.2) ergibt die Funktion

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{e^{\frac{E_a}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{2E_a}{k_B T} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{max}} \right)}}, \quad (18.4)$$

die zur Anpassung der Relaxationsraten der Daten aus Abbildung 18.12 dient. Die Relaxationsraten $1/T_1$ der Proben (N@C₆₀)@SWNT (5000 ppm) und (N@C₇₀)@SWNT (40000 ppm) sowie deren Anpassung durch Gleichung (18.4) sind in Abbildung 18.14 dargestellt.

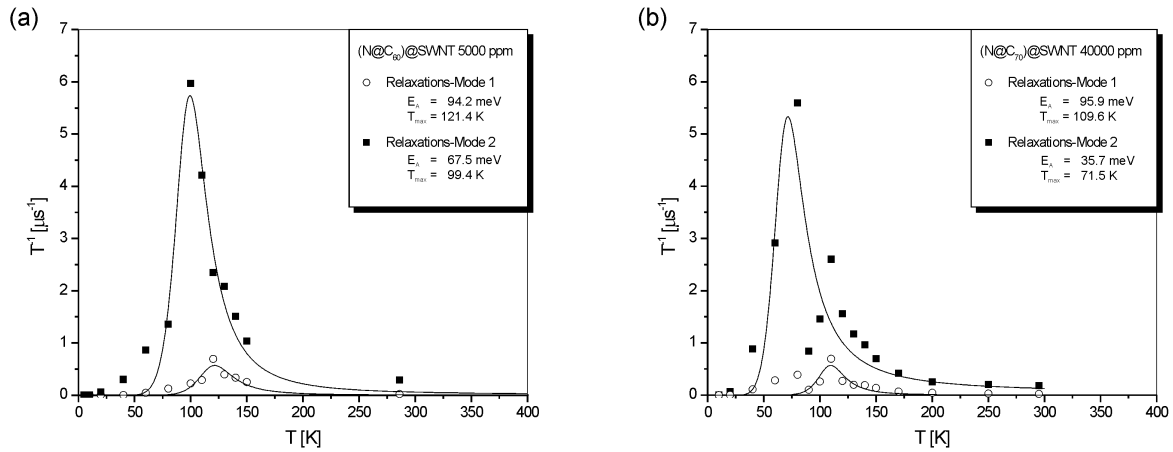


Abb. 18.14: Spin-Gitter-Relaxationsraten T_1^{-1} aus Abbildung 18.12 in Abhängigkeit von der Temperatur für die Proben (N@C₆₀)@SWNT (5000 ppm) (a) und (N@C₇₀)@SWNT (40000 ppm) (b). Die durchgezogenen Funktionen beschreiben die Ausgleichskurven nach Gleichung (18.4).

Aus den mit Gleichung (18.4) angepaßten Werten für die Aktivierungsenergie E_a und der Temperatur T_{max} für die maximale Korrelationszeit τ_c^{max} kann die Zeit τ_0 des thermisch aktivierten Prozesses berechnet werden. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 18.3 aufgeführt. Für eine quantitative Einlagerung von Fullerenen in eine Kohlenstoffnanoröhre beträgt die Bindungsenergie in etwa 2 eV [195]. Die beobachtete Größenordnung der Aktivierungsenergie von 100 meV entspricht nur einem Bruchteil dieser Bindungsenergie. Sie könnte auf das Vorliegen translatorischer und rotatorischer Freiheitsgrade einzelner Fullerene hinweisen [195].

18.3.3 Phasengedächtniszeit

Für die Messung der Phasengedächtniszeit T_m wird die Pulssequenz $(\pi/2 - \tau - \pi)$ angewendet (Kapitel 10.2). Die Pulsdauern betragen 14 ns für den $\pi/2$ Puls und 26 ns für den π Puls. Alle Spektren werden am Maximum des Zentralübergangs gemessen und mit einer biexponentiellen Kurve angepaßt. Eine Auftragung der logarithmierten Phasengedächtniszeiten T_m als Funktion der Temperatur ist für die Proben (N@C₆₀)@SWNT (5000 ppm) und (N@C₇₀)@SWNT (40000 ppm) in Abbildung 18.15 gezeigt. Für beide Proben und deren Relaxations-Moden kann über den gesamten Temperaturbereich keine

Tabelle 18.3: Daten für die Anpassung der inversen Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1^{-1} in Abhängigkeit von der Temperatur nach Gleichung (18.4) für die Proben (N@C₆₀)@SWNT (5000 ppm) und N@C₇₀@SWNT (40000 ppm) bei einer Frequenz von 9.7 GHz.

	(N@C ₆₀)@SWNT		(N@C ₇₀)@SWNT	
	Mode 1	Mode 2	Mode 1	Mode 2
Aktivierungsenergie E_a [meV]	94.2	67.5	95.9	35.7
T_{max} [K]	121.4	99.4	109.6	71.5
Korrelationszeit τ_0 [fs]	2.0	6.2	0.6	50.0

signifikante Variation der Phasengedächtniszeit beobachtet werden. Die geringe Streuung der Daten ist vermutlich auf Meßungenauigkeiten zurückzuführen. Dieses Verhalten ist aufgrund der im Vergleich zu den Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 deutlich kürzeren Phasengedächtniszeit T_m nicht unerwartet.

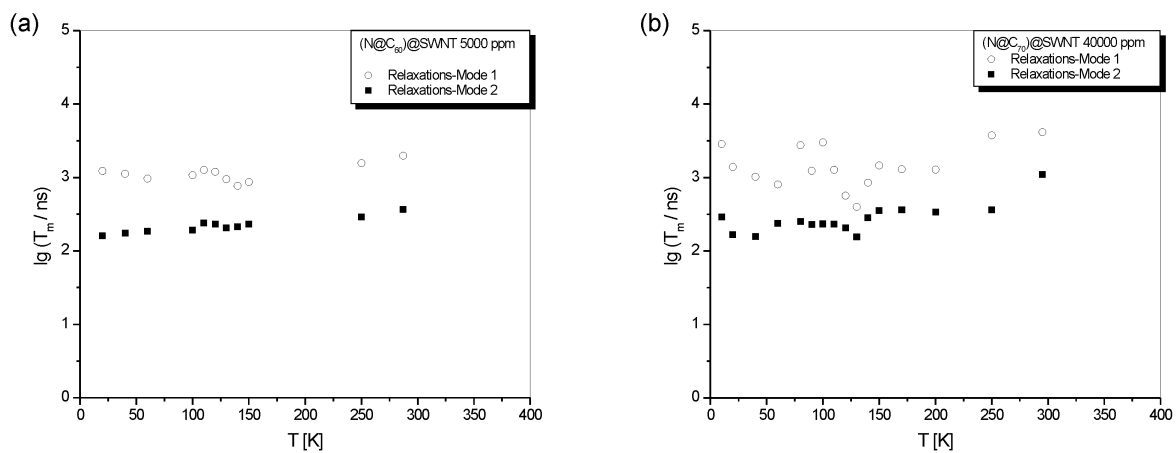


Abb. 18.15: Phasengedächtniszeiten T_m in Abhängigkeit von der Temperatur für die Proben (N@C₆₀)@SWNT (5000 ppm) (a) und (N@C₇₀)@SWNT (40000 ppm) (b). Die Datenpunkte wurden bei einer Frequenz von 9.7 GHz aufgenommen.

19 DISKUSSION: N@C₆₀ UND N@C₇₀ IN KOHLENSTOFFNANORÖHREN

Für eine Diskussion des in Kapitel 18.3.2 vorgestellten Relaxationsmodells wird im Folgenden eine Zusammenfassung der in der Literatur bekannten Phänomene von endohedralen Fullerenen in Kohlenstoffnanoröhren gegeben. Durch die Einlagerung von Fullerenen steigt die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit von Kohlenstoffnanoröhren. Gleichzeitig sinkt dabei ihr elektrischer Widerstand. Dies wird auf einen Energietransfer zwischen dem Fulleren und der Kohlenstoffnanoröhre aufgrund niederfrequenter radialer Vibrations-Kopplungen zurückgeführt. Entlang der *peapod*-Achse erfolgt gleichzeitig ein Energietransfer durch Kollisionen zwischen den einzelnen Fullerenen. Die Wechselwirkung der Fullerene mit der Kohlenstoffnanoröhre beruht auf schwachen van-der-Waals-Kräften. Sie bedingt eine Oszillation der Fullerene um ihre Gleichgewichtsposition und gegen die Wand [196]. Diese Prozesse erfolgen im Zeitbereich von THz.

Die elektronischen und optischen Eigenschaften von C₆₀@SWNT sind denen von festem C₆₀ im fcc-Gitter ähnlich. Das leicht abweichende Verhalten ist auf Veränderungen der schwachen van-der-Waals-Kräfte zurückzuführen. Analoge Beobachtungen wurden auch für C₆₀ in Graphit gemacht [197]. Einerseits wird berichtet, daß die Fullerene in den Kohlenstoffnanoröhren nicht als Dimere vorliegen, da der Abstand benachbarter C₆₀-Käfige 0.97 nm beträgt. Dieser Wert stimmt gut mit dem im fcc-Gitter gemessenen Abstand von 1.00 nm überein und weicht deutlich von dem Abstand des in der Gasphase beobachteten 1D-Druckpolymers (0.92 nm) ab. Andererseits wird aufgrund ähnlicher Abstandsbestimmungen eine Paarbildung des C₆₀ in den Kohlenstoffnanoröhren beschrieben [193,198]. Pfeifer *et al.* schließen dagegen eine Symmetriereduktion durch Dimerisierung aus. Sie führen die Reduktion der Symmetrie auf eine Orbitalhybridisierung zwischen dem Fulleren und der Kohlenstoffnanoröhre zurück. Das Fulleren befindet sich dabei im Zentrum des Röhrendurchmessers in einer stark anisotropen Umgebung [199]. DFT-Berechnungen sagen eine Anordnung der C₅-Achse der C₆₀-Moleküle entlang der Vorzugsachse der Röhre voraus. Außerdem zeigen Berechnungen der Bindungsenergie in (9,9), (10,10) und (11,11)-Kohlenstoffnanoröhren eine Verschiebung der C₆₀-Käfige von der zentralen Position in Richtung der Röhrenwand. Diese Verschiebung, insbesondere in Röhren mit größeren Durchmessern, führt zu einer zig-zag-artigen Anordnung der Käfige. Die geringen elektronischen Wechselwirkungen in schmalen Röhren sind nicht ausreichend, um sogenannte *Multicarrier*-Eigenschaften zu begünstigen [195]. Eine zig-zag-Anordnung der C₆₀-Moleküle in (10,10)- und (15,15)-Röhren wird von Hodak *et al.* anhand von Monte-Carlo-Simulationen bestätigt [200]. Im Gegensatz dazu wird von Okada *et al.* für C₆₀ in einer (10,10)-Kohlenstoffnanoröhre ein *Multicarrier*-Verhalten aufgrund nahezu freier elektronischer Zustände der Komponenten angenommen.

Im fcc-Gitter mit zwölf benachbarten Gitterpartnern beruht die Wechselwirkung der C₆₀-Käfige auf van-der-Waals-Wechselwirkungen. Bei Raumtemperatur führen die Käfige dabei eine nahezu freie Rotation aus. Die C₆₀-Fullerene in den Kohlenstoffnanoröhren besitzen nur zwei nächste Nachbarn und bilden eine quasi-lineare Kette aus. Sie weisen bei

Raumtemperatur selbst in fast vollständig gefüllten Röhren eine voneinander unabhängige Mobilität auf. Die Rotation der Käfige in der Röhre findet im Bereich von ps statt. Es werden aber auch kollektive Translationen der Fullerene im van-der-Waals-Abstand erwähnt. Diese Prozesse stellen langsame, kontinuierliche Verschiebungen dar. In spärlich gefüllten *peapods* sind hingegen Sprungprozesse auf einer Zeitskala von 10 s zu beobachten [201]. Die Aktivierungsenergie solcher Sprungprozesse wird von Smith *et al.* als die Summe der van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen dem Fulleren und der Kohlenstoffnanoröhre interpretiert. Die Energie der Wechselwirkung zweier C-Atome befindet sich hierbei in einer Größenordnung von 10 meV [198].

Auch über die Anordnung der C₇₀-Fullerene in den Kohlenstoffnanoröhren werden widersprüchliche Aussagen getroffen. So berichten Hirahara *et al.* von einer willkürlichen Orientierung nicht-rotierender C₇₀-Käfige [13]. Andere Autoren berichten von einer parallelen und senkrechten Orientierungen der C₇₀ Vorzugsachse entlang der Hauptachse der Kohlenstoffnanoröhren. Dieses Verhalten ist abhängig vom Durchmesser der Röhre [193, 202]. Für die senkrechte Anordnung wird bei höheren Temperaturen eine Librations-ähnliche Mode, aber keine Rotation beobachtet.

Die Messungen der endohedralen Fullerene in Kohlenstoffnanoröhren erlauben die Bestimmung einer makroskopischen (*bulk*) Eigenschaft, dem Einlagerungsfaktor. Da die EPR-Spektroskopie allgemein eine Methode zur lokalen Untersuchung einer paramagnetischen Substanz ist, muß dieses Ergebnis hier hervorgehoben werden. Dipolare Verbreiterungen in den c.w. und gepulsten Spektren konnten aufgrund der effektiven Verdünnung durch die Einlagerung der Fullerene ausgeschlossen werden. Abgesehen davon, treten diese Wechselwirkungen in gepulsten Messungen für stark gekoppelte Spinsysteme nicht in Erscheinung, da die hervorgerufenen Prozesse eine zu kurze Relaxationszeit T_2 besitzen. Das in Kapitel 18.3.2 vorgestellte Temperatur-aktivierte Relaxationsmodell zeigt Aktivierungsenergien im Bereich von 100 meV. Dieser Wert liegt um etwa eine Größenordnung über dem beobachteter Sprungprozesse. Die abgeschätzte Korrelationszeit τ_0 im Bereich von fs ist sehr kurz. Anhand der mit diesem Modell erzielten Ergebnisse kann keine Zuordnung zu bisher beobachteten Phänomenen erfolgen.

20 ZUSAMMENFASSUNG

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit der Aufklärung der Koordination eines Kupfer-Ions in einem doppelt CH_2NHCH_2 -verbrückten Hemi-Carceranden mit Methoden der gepulsten Elektronen Paramagnetischen Resonanz. Der Einsatz der EPR war hier besonders wichtig, da für den Komplex keine Röntgenstrukturdaten vorlagen und er nicht kristallisiert werden konnte. Eine Bestimmung der Koordinationsverhältnisse mit der Kernmagnetischen Resonanz schied aufgrund des komplexierten Übergangsmetall-Ions aus. Auch andere spektroskopische Methoden konnten keinen Beitrag zur Aufklärung liefern [203].

Zuerst erfolgte für das Gerüst des Hemi-Carceranden eine Charakterisierung des molekularen elektrostatischen Potentials und der molekularen Lipophilie-Muster anhand der semi-empirischen PM3-Methode zur Beschreibung der Kontakt-Oberfläche nach Connolly [137, 138]. Der für eine Einlagerung von Gastmolekülen zur Verfügung stehende Raum in der Kavität wurde zu etwa 120 \AA^3 bestimmt. Im Inneren dieser Kavität wurde eine lipophile Umgebung für potentielle Gastmoleküle festgestellt.

In den EPR-Untersuchungen wurde das Vorliegen zweier Komplexe nachgewiesen. Durch eine numerische Simulation mit dem Programm XSophe der Firma Bruker konnten die Anteile beider Komplexe quantifiziert werden [86]. Der Vergleich der numerisch simulierten Daten mit empirischen Befunden deutete für beide Komplexe auf eine quadratisch-planare Koordination des Kupfer-Ions durch vier Sauerstoff-Atome des Hemi-Carceranden hin. Aus der Sicht des Chemikers ist dies ein zunächst unerwarteter Befund.

Weitere Untersuchungen mit den Kern-Modulations-Techniken ESEEM und HYSCORE zeigten ebenso wie die ENDOR-Technik keine Komplexierung des Kupfer-Ions durch die Stickstoffe im Hemi-Carceranden. Auch eine Isotopenmarkierung des Zentral-Ions durch ^{63}Cu und der Stickstoff-Atome des Hemi-Carceranden durch ^{15}N ließ keine Beteiligung der Stickstoffe an der Koordination erkennen. Zur weiteren Charakterisierung wurden die Kopplungen zwischen dem paramagnetischen Zentrum und den Wasserstoff-Atomen aufgelöst. Die Messungen wurden zur Vermeidung störender Wasserstoff-Wechselwirkungen in deuterierten Lösungsmitteln ausgeführt. Eine Abschätzung der Abstände der beobachteten Wasserstoff-Atome vom Kupfer-Ion wurde mit Hilfe der Punkt-Dipol-Näherung getroffen. Dazu wurden die HYSCORE-Spektren vorher numerisch simuliert [89]. Zur Interpretation der EPR-Daten wurden DFT-Berechnungen für einen doppelt CH_2NHCH_2 -verbrückten Hemi-Carceranden mit den Zentral-Ionen Nickel und Kupfer durchgeführt. Der erhaltene Strukturvorschlag bestätigte die mit EPR-Messungen postulierte Komplexierung durch vier Sauerstoff-Atome. Die Zuordnung der aus den EPR-Untersuchungen gewonnenen Abstände der Wasserstoff-Atome vom paramagnetischen Zentral-Ion erfolgte abschließend anhand eines Vergleichs mit dem Geometrie-optimierten Komplex aus DFT-Berechnungen.

Für eine katalytische Aktivität muß der Komplex prinzipiell in der Lage sein, die Koordination zu weiteren Ligand-Atomen zu ermöglichen, die nicht Bestandteil des Hemi-Carceranden sind. Die Koordination des Lösungsmittels Dimethylformamid an das Metall-Ion wurde mittels ESEEM- und HYSCORE-Experimenten über eine Kopplung zu ^{14}N

nachgewiesen. Da keine Wechselwirkungen zu den Stickstoffen des Hemi-Carceranden beobachtet wurden und zusätzlich der ^{15}N -markierte Komplex verwendet wurde, konnten die gemessenen Stickstoff-Signale definitiv einem koordiniertem Lösungsmittel-Molekül zugeschrieben werden.

Der Vergleich der EPR-Daten beider Komplex-Komponenten aus der numerischen Simulation kann auf veränderte Metall-Ligand-Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Möglicherweise unterscheiden sich die beiden Komponenten in der Anzahl koordinierender Lösungsmittel-Moleküle.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollten Eigenschaften und molekulare Dynamiken von endohedralen Fullerenen in Kohlenstoffnanoröhren mit Hilfe der EPR-Spektroskopie untersucht werden. Zu Beginn wurde die Linienbreite der endohedralen Fullerene N@C_{60} und N@C_{70} im Festkörper für verschiedene Anreicherungsgrade untersucht. Es konnte dabei ein lineares Verhalten der Linienbreite als Funktion des Anreicherungsgrads (500 ppm bis 40000 ppm) beobachtet werden. Das von der Linearität abweichende Verhalten für noch höhere Anreicherungsgrade ist in [174] beschrieben.

In den Kohlenstoffnanoröhren konnten aufgrund ihres Herstellungsprozesses und ihrer intrinsischen Eigenschaften bereits ohne die eingelagerten endohedralen Fullerene EPR-Signale detektiert werden. Das Verhalten dieser paramagnetischen Zentren wurde stellvertretend an Kohlenstoffnanoröhren der Firma *NanoCarbLabs* (Moskau, Rußland) studiert, die durch Lichtbogenentladung erzeugt wurden [175]. Es konnten dabei zwei charakteristische Gruppen von EPR-Signalen festgestellt werden, auf die bereits in anderen Publikationen hingewiesen wurde. Es trat ein sehr breites Signal in Erscheinung, dessen Herkunft auf das Vorliegen metallischer Katalysatornanopartikel zurückgeführt wird [182]. Oftmals besitzen diese einen Durchmesser von nur wenigen Nanometern und zeigen deutlich veränderte magnetische Eigenschaften im Vergleich zu einer entsprechenden makroskopischen Probe [188, 204–207]. Die entstehenden Austausch-Wechselwirkungen wie Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus oder Superparamagnetismus verursachen ein breites EPR-Signal und ein ungewöhnliches Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur. Mit sinkender Temperatur ergab sich für das Signal eine Verschiebung seines absoluten Maximums zu geringeren magnetischen Feldstärken und eine zunächst unerwartete Abnahme in der Intensität bis zu einer Temperatur von 40 K. Vergleichbare Beobachtungen werden in der Literatur für kohlenstofffreie Lithium-dotierte MoS_2 -Nanoröhren [186] und Silizium-dotierte Ferrihydrit-Nanopartikel beschrieben [182]. Die Auftragung für das Resonanzfeld dieser metallischen Katalysatornanopartikel gegen die Temperatur zeigte einen nach dem Modell von Nagata und Ishihara vorhergesagten Verlauf [187]. Das Modell basiert auf der Annahme einer erhöhten Beweglichkeit von statistisch verteilten Partikeln durch thermische Anregung. Ebenso erschien auch eine Reduktion der Linienbreite durch Austausch-Wechselwirkungen aufgrund von ferromagnetischen Inhomogenitäten möglich [188, 189]. Diese konnten aber mit Hilfe von EPR-Messungen in verschiedenen Frequenzbändern ausgeschlossen werden, da in den Spektren keine Verteilung der g -Werte beobachtet werden konnte. Außerdem wurde in den Kohlenstoffnanoröhren ein schmales EPR-Signal im Bereich um einen g -Wert von 2 beobachtet, das aufgrund von Leitungselektronen oder Defektzentren in den Kohlenstoffnanoröhren auftreten könnte. Die inverse Temperaturabhängigkeit der Intensität des schmalen Signals bestätigte die Annahme von Defektzentren.

Es hat sich gezeigt, daß für EPR-spektroskopische Untersuchungen an eingelagerten endohedralen Fullerenen in Kohlenstoffnanoröhren eine vorherige Charakterisierung der endohedralen Fullerene und insbesondere der Kohlenstoffnanoröhren unerlässlich ist. Der Einfluß der paramagnetischen Zentren in letztgenannten ist daher für die weiteren Überlegungen stets zu berücksichtigen.

Die EPR-Messungen an den eingelagerten Fullerenen zeigten zwei interessante Effekte. Zum einen konnte für die am geringsten angereicherte Probe von (N@C₆₀)@SWNT (500 ppm) eine Aufspaltung im Spektrum beobachtet werden, die durch eine Nullfeld-Wechselwirkung des Stickstoff-Atoms im endohedralen Fulleren gedeutet werden kann. Diese Beobachtung deutet auf die Erniedrigung der Symmetrie des C₆₀-Käfigs durch die Einlagerung in die Kohlenstoffnanoröhren hin. Zum anderen zeigte die am höchsten angereicherte Probe (N@C₇₀)@SWNT (40000 ppm) einen unerwarteten Effekt. Zwar war die Linienverbreiterung für das Signal der endohedralen Fullerene am größten, aber im Vergleich mit den experimentellen Beobachtungen der Proben mit den niedrigeren Anreicherungsgraden viel schmäler als vermutet. Theoretisch wäre eine generelle Verkleinerung der Linienbreite durch die Einlagerung der Fullerene in die Kohlenstoffnanoröhren nicht unerwartet gewesen. Erstmals wurde dies für die (N@C₇₀)-Probe (40000 ppm) festgestellt. Das Fulleren weist im Festkörper eine kubisch-dichteste Packung auf, in der es von sechs Nachbarmolekülen umgeben ist. Im Unterschied dazu sind die Fullerene in den Kohlenstoffnanoröhren kettenartig angeordnet und besitzen somit nur zwei benachbarte Käfige. Außerdem bewirkt die Einlagerung der Fullerene eine effektive Verdünnung im Vergleich zu den eingesetzten polykristallinen Fullerenen. Dies ist anhand der Einlagerungsfaktoren zu erkennen, aus denen eine Füllung der Kohlenstoffnanoröhren mit Fullerenen von etwa 5 % abgeschätzt werden kann. Die dipolare Wechselwirkung für die eingelagerten endohedralen Fullerene sollte deshalb deutliche Unterschiede zum Festkörper aufweisen und eine Reduktion der Linienbreite begünstigen. Zusätzlich ist die Abnahme in der Linienbreite durch eine Erhöhung der molekularen Dynamik als Folge der Einlagerung zu erklären. Die dipolaren Wechselwirkungen unterliegen dann einer zeitlichen Mittelung und führen zu einer geringeren Linienbreite im Spektrum.

Dynamische Prozesse werden in der EPR-Spektroskopie allgemein durch temperaturabhängige gepulste Experimente zur Bestimmung der Relaxationszeiten T_1 und T_2 identifiziert. Die Auswertung der Relaxationsdaten für (N@C₆₀)@SWNT (5000 ppm) und (N@C₇₀)@SWNT (40000 ppm) zeigte in beiden Proben das Auftreten von zwei Relaxations-Moden. Für beide Moden wurde ein absolutes Maximum der T_1 -Raten im Bereich von etwa 100 K beobachtet. Das Verhalten wurde als thermische Aktivierung von Relaxationsprozessen gedeutet. Die Anpassung des Modells an die Meßdaten ergab sowohl die Aktivierungsenergien der Prozesse als auch die Temperaturen für die maximale Rate. Aus diesen Daten konnten die Standard-Korrelationszeiten τ_0 der thermisch aktivierten Prozesse berechnet werden.

21 AUSBLICK

Die Aufklärung der Koordinationssphäre des Kupfer-Ions im $[A,B-(CH_2OH)_2-Cav]-(CH_2NHCH_2)_2-[A,B-(CH_2OH)_2-Cav]$ Hemi-Carceranden mit Hilfe der EPR-Spektroskopie ist als vollständig anzusehen. Untersuchungen zur weiteren Bestätigung der quadratisch-planaren Komplexierung des Metall-Ions sind durch eine Isotopen-Markierung der koordinierenden Sauerstoff-Atome möglich. Notwendig sind sie jedoch nicht. Abstandsabschätzungen zwischen dem paramagnetischen Zentrum und den Sauerstoff-Liganden könnten aufgrund von HYSCORE-Experimenten vorgenommen werden. Die bereits vorhandenen DFT-Berechnungen sind dann für einen Vergleich sicher sehr nützlich.

Für eine genauere Untersuchung von endohedralen Fullerenen in Kohlenstoffnanoröhren sind noch weitreichende Verbesserungen notwendig. Zur Bestätigung des vorgestellten Temperatur-aktivierten Relaxationsverhaltens müssen EPR-Messungen der Relaxationszeiten in verschiedenen Frequenzbändern erfolgen. Anhand der in dieser Arbeit aufgefundenen Relaxationszeiten legt die Spektrale Dichte-Funktion Messungen bei einer Mikrowellenfrequenz von etwa 35 GHz (Q-Band) nahe.

Essentiell für den Erhalt zuverlässigerer Ergebnisse ist jedoch die weitere Aufreinigung der Kohlenstoffnanoröhren und eine Selektion in Bezug auf ihre Eigenschaften, wie Länge, Durchmesser und somit auch der elektrischen Leitfähigkeit. Diese Maßnahmen werden benötigt, damit störende Relaxationsprozesse durch paramagnetische Verunreinigungen in den Proben der Kohlenstoffnanoröhren ausgeschlossen werden können. Zusätzlich wäre eine Orientierung der Kohlenstoffnanoröhren entlang ihrer Ausbreitungsrichtung sowie eine ausreichende Separation untereinander von großem Vorteil. Die Orientierung und Separation innerhalb der Proben würde zu einer deutlichen Abnahme der Linienbreite in den Spektren führen und verbesserte Aussagen über Nullfeld-Wechselwirkungen erlauben. Hinsichtlich der Einlagerung sind höhere Einlagerungsfaktoren erstrebenswert, um noch bessere EPR-Intensitäten zu erzielen. Damit könnten die Messungen bezüglich ihrer Meßdauer und spektralen Auflösung verbessert werden.

LITERATUR

- [1] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. Seto, *Science* **254**, 1312 (1991).
- [2] G. M. Whitesides, *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **28**, 37 (1995).
- [3] R. H. Vreekamp, J. P. M. van Duynhoven, M. Hubert, W. Verboom, D. N. Reihoudt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1215 (1996).
- [4] D. J. Cram, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2229 (1988).
- [5] J. A. Bryant, M. T. Blanda, M. Vincenti, D. J. Cram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* p. 1403 (1990).
- [6] J. A. Bryant, M. T. Blanda, M. Vincenti, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2167 (1991).
- [7] A. Gembus, *et al.*, eingereicht in: *Chem. Eur. J.* (2005).
- [8] C. Knapp, K.-P. Dinse, B. Pietzak, M. Waiblinger, A. Weidinger, *Chem. Phys. Lett.* **272**, 433 (1997).
- [9] N. Weiden, H. Käss, K.-P. Dinse, *J. Phys. Chem. B* **103**, 9826 (1999).
- [10] K.-P. Dinse, H. Käß, C. Knapp, N. Weiden, *Carbon* **38**, 1635 (2000).
- [11] P. Jakes, *et al.*, *J. Magn. Resonance* **156**, 303 (2002).
- [12] J. Liu, *et al.*, *Science* **280**, 1253 (1998).
- [13] K. Hirahara, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5384 (2000).
- [14] I. W. Chiang, *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **105**, 8297 (2001).
- [15] F. Simon, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **383**, 362 (2004).
- [16] A. Gembus, F. Simon, A. Jánosy, H. Kuzmany, K.-P. Dinse, *AIP Conference Proceedings 723*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth, eds. (New York, 2004), p. 259.
- [17] B. Corzilius, *Präparation und EPR-Untersuchung von endohedral paramagnetisch dotierten Fulleren-Peapods N@C₆₀@SWNT und N@C₇₀@SWNT*, Diplomarbeit, TU Darmstadt (2005).
- [18] B. Corzilius, *et al.*, *AIP Conference Proceedings*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth, eds. (New York, 2005).

- [19] O. Stern, *Z. Phys.* **7**, 249 (1921).
 - [20] W. Gerlach, O. Stern, *Ann. Phys.* **74**, 673 (1924).
 - [21] C. A. Whitmer, R. T. Weidner, H. C. Hsiang, P. R. Weiss, *Phys. Rev.* **74**, 1478 (1948).
 - [22] C. Jen, *Phys. Rev.* **74**, 1396 (1948).
 - [23] E. Zavoisky, *J. Phys. USSR* **9**, 211 (1945).
 - [24] R. J. Blume, *Phys. Rev.* **109**, 1867 (1958).
 - [25] J. P. Gordon, K. D. Bowers, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 368 (1958).
 - [26] D. Kaplan, M. E. Browne, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 454 (1959).
 - [27] G. Feher, *Phys. Rev.* **114**, 1219 (1959).
 - [28] W. B. Mims, K. Nassau, J. D. McGee, *Phys. Rev.* **123**, 2059 (1961).
 - [29] J. A. Cowen, D. E. Kaplan, *Phys. Rev.* **124**, 1098 (1961).
 - [30] G. M. Zhidomirov, K. M. Salikov, Y. D. Tsvetkov, V. F. Yudanov, A. M. Raitsimring, *J. Struct. Chem.* **9**, 704 (1968).
 - [31] W. B. Mims, *Phys. Rev. B* **5**, 2409 (1972).
 - [32] R. P. J. Merks, R. de Beer, *J. Phys. Chem.* **83**, 3319 (1979).
 - [33] W. B. Mims, *Proc. Roy. Soc. London* **283**, 452 (1965).
 - [34] J. Gorcester, J. H. Freed, *J. Chem. Phys.* **85**, 5375 (1986).
 - [35] P. Höfer, A. Grupp, H. Nebenführ, M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.* **132**, 279 (1986).
 - [36] J. Gorcester, J. H. Freed, *J. Chem. Phys.* **88**, 4678 (1988).
 - [37] J. Gorcester, S. B. Rananavare, J. H. Freed, *J. Chem. Phys.* **90**, 5764 (1989).
 - [38] S. Lee, D. E. Budil, J. Freed, *J. Chem. Phys.* **101**, 5529 (1994).
 - [39] R. T. Weber, J. A. M. J. Disselhorst, L. J. Prevo, J. Schmidt, W. T. Wenckebach, *J. Magn. Reson.* **81**, 129 (1989).
 - [40] A. Schweiger, G. Jeschke, *Principles of pulse electron paramagnetic resonance* (Oxford University Press, New York, 2001), first edn.
 - [41] A. G. Redfield, *Phys. Rev* **98**, 1787 (1955).
 - [42] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions* (Clarendon, Oxford, 1989).
 - [43] A. Abragam, M. H. L. Pryce, *Proc. Roy. Soc. London A* **205**, 135 (1951).
 - [44] F. K. Kneubühl, *Phys. kondens. Materie* **1**, 410 (1963).
 - [45] D. Attanasio, C. P. Keijzers, J. P. van de Berg, E. de Boer, *Mol. Phys.* **31**, 501 (1976).
-

-
- [46] L. C. Balling, F. M. Pipkin, *Phys. Rev. A* **139**, 19 (1965).
- [47] L. K. White, R. L. Belford, *J. Am. Chem. Soc* **98**, 4428 (1976).
- [48] A. Schweiger, *Structure and bonding* **51**, 1 (1982).
- [49] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions* (Clarendon, Oxford, 1970).
- [50] R. R. Ernst, *Adv. Magn. Reson.* **2**, 1 (1966).
- [51] D. I. Hoult, R. E. Richards, *Proc. Royal Soc. London A* **344**, 311 (1975).
- [52] C. Gemperle, G. Aebli, A. Schweiger, R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **88**, 241 (1990).
- [53] R. Bakhuijsen, R. de Beer, W. M. M. J. Bovée, D. van Ormondt, *J. Magn. Reson.* **61**, 465 (1985).
- [54] J. Tang, C. P. Lin, M. K. Bowman, J. R. Norris, *J. Magn. Reson* **62**, 167 (1985).
- [55] H. Yan, J. C. Gore, *J. Magn. Reson.* **80**, 324 (1988).
- [56] M. Plüschau, K.-P. Dinse, *Appl. Magn. Reson.* **9**, 299 (1995).
- [57] A. Abragam, *Principles of nuclear magnetism* (Clarendon, Oxford, 1961).
- [58] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum mechanics* (Wiley, New York, 1977).
- [59] B. Goldman, M., *Quantum description of high-resolution NMR in liquids* (Clarendon, Oxford, 1988).
- [60] J. J. Sakurai, *Modern quantum mechanics* (Addison-Wesley, Reading, 1994).
- [61] C. P. Slichter, *Principles of magnetic resonance* (Springer, Berlin, 1996), third edn.
- [62] G. Bodenhausen, H. Kogler, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **58**, 370 (1984).
- [63] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
- [64] L. G. Rowan, E. L. Hahn, W. B. Mims, *Phys. Rev. A* **137**, 61 (1965).
- [65] L. Kevan, R. N. Schwartz, In *Time-domain electron spin resonance* (Wiley, New York, 1979).
- [66] W. B. Mims, J. Peisach, In *Biological magnetic resonance* (eds. L. Berliner and J. Reuben), vol. 3 (Plenum, New York, 1981). Ch.5.
- [67] W. B. Mims, J. Peisach, In *Advanced EPR* (ed. A. J. Hoff) (Elsevier, Amsterdam, 1989). Ch.1.
- [68] S. A. Dikanov, A. V. Astashkin, In *Advanced EPR* (ed. A. J. Hoff) (Elsevier, Amsterdam, 1989). Ch.2.
- [69] Y. Deligiannakis, M. Louloudi, N. Hadjiliadis, *Coord. Chem. Rev.* **204**, 1 (2000).
- [70] C. Gemperle, *Neue Elektronenspincho-Experimente*, Dissertation, ETH Zürich, Nr.9192 (1990).
-

-
- [71] A. Schweiger, *J. Chem. Soc. FARADAY TRANS.* **91**, 177 (1995).
- [72] O. W. Sørensen, G. W. Eich, M. H. Levitt, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *Progress in NMR spectroscopy* **16**, 163 (1983).
- [73] O. W. Sørensen, *Modern Pulse Techniques in Liquid State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, ETH Zürich, Nr.7658 (1984).
- [74] J. J. Shane, P. Höfer, E. J. Reijerse, E. de Boer, *J. Magn. Reson.* **99**, 596 (1992).
- [75] P. Höfer, *J. Magn. Reson. A* **111**, 77 (1994).
- [76] A. Ponti, A. Schweiger, *J. Chem. Phys.* **102**, 5207 (1995).
- [77] M. Hubrich, G. Jeschke, A. Schweiger, *J. Chem. Phys.* **104**, 2172 (1996).
- [78] A. Pöpl, R. Böttcher, G. Völkel, *J. Magn. Reson. A* **120**, 214 (1996).
- [79] A. M. Tyryshkin, S. A. Dikanov, D. Goldfarb, *J. Magn. Reson. A* **105**, 271 (1993).
- [80] G. Jeschke, A. Schweiger, *J. Chem. Phys.* **105**, 2199 (1996).
- [81] G. Jeschke, A. Schweiger, *Mol. Phys.* **88**, 355 (1996).
- [82] G. Jeschke, R. Rakhmatullin, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **131**, 261 (1998).
- [83] L. Liesum, A. Schweiger, *J. Chem. Phys.* **114**, 9478 (2001).
- [84] G. Feher, *Phys. Rev.* **103**, 834 (1956).
- [85] E. R. Davies, *Phys. Lett. A* **47**, 1 (1974).
- [86] *XSophe* v1.1.3, Centre for Magnetic Resonance - The University of Queensland, BRUKER BIOSPIN GmbH, 07.05.2003 (2003).
- [87] W. Froncisz, J. S. Hyde, *J. Chem. Phys.* **73**, 3123 (1980).
- [88] S. Stoll, *Spectral Simulations in Solid-State EPR*, ETH Zürich (2003).
- [89] Z. L. Madi, S. Van Doorslaer, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **154**, 181 (2002).
- [90] M. Scholz, Köhler, *Quantenchemie, Bd. 3* (Hüthig, Heidelberg, 1981).
- [91] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [92] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **96**, 2155 (1992).
- [93] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **97**, 9173 (1992).
- [94] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [95] A. Messerschmidt, T. Poulos, K. Wieghardt, *Handbook of Metalloproteins* (J. Wiley Sons, Chichester, 2001).
- [96] M. Sinnott, *Comprehensive Biological Catalysts* (Acad. Press, San Diego, 1998).
- [97] D. Voeth, J. G. Voet, *Biochemie* (VCH, Weinheim, 1992).
-

-
- [98] G. Krauss, *Biochemistry of Signal Transduction and Regulation* (Wiley-VCH, Weinheim, 1999).
- [99] Y. Murakami, J. Kikuchi, Y. Hisaeda, O. Hayashida, *Chem. Rev.* **96**, 721 (1996).
- [100] J. A. Cowan, *Inorganic Biochemistry* (Wiley-VCH, Weinheim, 1997).
- [101] J. J. R. Frausto da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements - The Inorganic Chemistry of Life* (Oxford University Press, Oxford, 2001).
- [102] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie* (Teubner Verlag, Stuttgart, 2004).
- [103] B. Kersting, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 765 (2004).
- [104] Y. Rondelez, M. N. Rager, A. Duprat, O. Reinaud, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1334 (2002).
- [105] Y. Rondelez, G. Bertho, O. Reinaud, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41**, 1044 (2002).
- [106] O. Seneque, M. N. Rager, M. Giorgi, O. Reinaud, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 6183 (2000).
- [107] O. Seneque, M. N. Rager, M. Giorgi, O. Reinaud, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8442 (2001).
- [108] S. Hecht, J. M. Fréchet, *Angew. Chem.* **113**, 76 (2001).
- [109] R. W. J. Scott, O. M. Wilson, R. M. Crooks, *J. Phys. Chem. B* **109**, 692 (2005).
- [110] V. F. Slagt, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **113**, 4401 (2001).
- [111] S. Steyer, C. Jeunesse, D. Armspach, D. Matt, J. Harrowfield, In *Calixarenes* (eds. Z. Asfari, V. Bohmer, J. M. Harrowfield, J. Vicens, M. Saadioui) (Kluwer Academic, Dordrecht, 2001).
- [112] S. Stevenson, *et al.*, *Nature* **401**, 55 (1999).
- [113] D. J. Cram, M. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 1024 (1991).
- [114] R. G. Chapman, J. C. Sherman, *Tetrahedron* **53**, 15911 (1997).
- [115] F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, *Angew. Chem.* **114**, 1556 (2002).
- [116] A. Jasat, J. C. Sherman, *Chem. Rev.* **99**, 931 (1999).
- [117] E. S. Barrett, J. L. Irwin, A. J. Edwards, M. S. Sherburn, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 16747 (2004).
- [118] R. Warmuth, J. Yoon, *Acc. Chem. Res.* **34**, 95 (2001).
- [119] C. Marquez, W. M. Nau, *Angew. Chem.* **113**, 4515 (2001).
- [120] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **28**, 146 (1995).
- [121] K. Goto, R. Okazaki, *Liebigs. Ann.* p. 2393 (1997).
-

- [122] C. Ihm, M. Kim, H. Ihm, K. Paek, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* p. 1569 (1999).
- [123] S. Mendoza, P. D. Davidov, A. E. Kaifer, *Chem. Eur. J.* **4**, 864 (1998).
- [124] R. Warmuth, S. Makowiec, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1084 (2005).
- [125] D. M. Vriezema, *et al.*, *Chem. Rev.* **105**, 1445 (2005).
- [126] W. Xu, J. J. Vittal, R. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **36**, 86 (1997).
- [127] P. Jacopozzi, E. Dalcanale, *Angew. Chem.* **109**, 665 (1997).
- [128] F. Fochi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 7539 (2001).
- [129] O. D. Fox, N. K. Dalley, R. G. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 7111 (1998).
- [130] O. D. Fox, J. F. Y. Leung, J. M. Hunter, N. K. Dalley, R. G. Harrison, *Inorg. Chem.* **39**, 783 (2000).
- [131] R. G. Harrison, O. D. Fox, M. O. Meng, N. K. Dalley, L. J. Barbour, *Inorg. Chem.* **41**, 838 (2002).
- [132] O. D. Fox, M. G. B. Drew, P. D. Beer, *Angew. Chem.* **112**, 139 (2000).
- [133] U. Lücking, J. Chen, D. M. Rudkevich, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9929 (2001).
- [134] K. Kobayashi, Y. Yamada, M. Yamanaka, Y. Sei, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13896 (2004).
- [135] P. Amrhein, A. Shivanyuk, D. W. Johnson, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10349 (2002).
- [136] R. Pinalli, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6516 (2004).
- [137] M. L. Connolly, *J. Appl. Crystallogr.* **16**, 548 (1983).
- [138] M. L. Connolly, *Science* **221**, 709 (1983).
- [139] W. Heiden, G. Moeckel, J. Brickmann, *J. Comp.-Aid. Mol. Design* **7**, 503 (1993).
- [140] P. Pixner, *et al.*, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **34**, 1309 (1994).
- [141] W. R. Hagen, In *Advanced EPR* (ed. A. J. Hoff) (Elsevier, Amsterdam, 1989).
- [142] J. Peisach, W. E. Blumberg, *Arch. Biochem. Biophys.* **165**, 691 (1974).
- [143] F. H. Allen, *et al.*, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **31**, 187 (1991).
- [144] *ConQuest - Program for Searching and Retrieving Information from the Cambridge Structural Database (CSD)* v1.7, Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), Cambridge, UK, CSD Version 5.26 (2004).
- [145] O. D. Fox, N. K. Dalley, R. G. Harrison, *Inorg. Chem.* **38**, 5860 (1999).
- [146] R. G. Harrison, N. K. Dalley, A. Y. Nazarenko, *Chem. Commun.* **15**, 1387 (2000).
- [147] R. G. Harrison, J. L. Burrows, N. K. Dalley, *Inorg. Chim. Acta* **351**, 399 (2003).
-

-
- [148] R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem., Int. Ed.* **32**, 852 (1993).
- [149] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 1863 (1994).
- [150] P. Klüfers, H. Piotrowski, J. Uhlendorf, *Chem.-Eur. J.* **3**, 601 (1997).
- [151] N. Habermann, G. Jung, M. Klaassen, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **125**, 809 (1992).
- [152] M. Klaassen, P. Klüfers, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **50**, 686 (1994).
- [153] S. Yano, *et al.*, *Chem. Commun.* p. 997 (1997).
- [154] T. Tanase, *et al.*, *Inorg. Chem.* **39**, 692 (2000).
- [155] T. Tanase, *et al.*, *Inorg. Chem.* **40**, 3943 (2001).
- [156] P. Klüfers, T. Kunte, *Eur. J. Inorg. Chem.* p. 1285 (2002).
- [157] R. E. Marsh, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **58**, 893 (2002).
- [158] M. Branca, A. Dessi, G. Micera, D. Sanna, *Inorg. Chem.* **32**, 578 (1993).
- [159] Y.-Y. H. Chao, D. R. Kearns, *J. Phys. Chem.* **81**, 666 (1977).
- [160] R. Aasa, B. Malmström, P. Saltman, T. Vänngård, *Biochim. Biophys. Acta* **88**, 430 (1964).
- [161] N. D. Yordanov, D. Shopov, In *Theory, Structure and Properties of Complex Compounds* ed. B. Jezowska-Trzebiatowska (Polish Scientific Publishers, Warszawa, 1979).
- [162] N. D. Yordanov, In *Advances in Solution Chemistry* eds. I. Bertini, L. Lunazzi, A. Dei (Plenum Press, New York, 1981).
- [163] N. D. Yordanov, D. Shopov, *Inorg. Chim. Acta* **5**, 679 (1971).
- [164] N. D. Yordanov, D. Shopov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* p. 883 (1976).
- [165] N. D. Yordanov, *J. Mol. Struct.* **47**, 107 (1978).
- [166] D. P. Graddon, *Coord. Chem. Rev.* **4**, 1 (1969).
- [167] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [168] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [169] T. Almeida Murphy, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1075 (1996).
- [170] B. Pietzak, *Fullerenes as Chemical Atom Traps for Nitrogen and Phosphorus*, Dissertation, TU Berlin (1998).
- [171] C. P. Knapp, *Spindynamik endohedralear Fullerene und ihr Relaxationsverhalten in Lösung*, Dissertation, TU Darmstadt (1999).
- [172] P. Jakes, K.-P. Dinse, C. Meyer, W. Harneit, A. Weidinger, *ECS Meeting, Paris* (2003).
-

- [173] P. Jakes, K.-P. Dinse, C. Meyer, W. Harneit, A. Weidinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 4080 (2003).
- [174] P. Jakes, *Chromatographische Methode zur vollständigen Isolierung der stickstoffendohedralen Fullerene $N@C_{60}$ und $N@_{70}$ sowie deren EPR-Spektren in Flüssigkristallen*, Dissertation, TU Darmstadt (2005).
- [175] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [176] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [177] D. S. Bethune, *et al.*, *Nature* **363**, 605 (1993).
- [178] A. Hirsch, *Angew. Chem.* **114**, 1933 (2002).
- [179] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **46**, 1804 (1992).
- [180] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992).
- [181] J. W. Mintmire, D. H. Robertson, C. T. White, *J. Phys. Chem. Sol.* **54**, 1835 (1993).
- [182] M. S. Seehra, A. Punnoose, P. Roy, A. Manivannan, *IEEE Trans. Magn.* **37**, 2207 (2001).
- [183] P. Petit, E. Jouguelet, J. E. Fischer, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, *Phys. Rev. B* **56**, 9275 (1997).
- [184] C. Journet, *et al.*, *Nature* **388**, 756 (1997).
- [185] F. J. Dyson, *Phys. Rev.* **98**, 349 (1955).
- [186] D. Arčon, *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 125423 (2003).
- [187] K. Nagata, A. Ishihara, *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107**, 1571 (1992).
- [188] A. I. Shames, *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **203**, 259 (1999).
- [189] C. T. Hsieh, W. L. Huang, J. T. Lue, *J. Phys. Chem. Sol.* **63**, 733 (2002).
- [190] B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, *Nature* **396**, 323 (1998).
- [191] B. W. Smith, D. E. Luzzi, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 169 (2000).
- [192] M. Yudasaka, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 42 (2003).
- [193] H. Kataura, *et al.*, *Appl. Phys. A* **74**, 349 (2002).
- [194] N. M. Atherton, *Principles of electron spin resonance* (Ellis Horwood, New York, 1993).
- [195] O. Dubay, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **70**, 165424 (2004).
- [196] E. González Noya, D. Srivastava, L. A. Chernozatonskii, M. Menon, *Phys. Rev. B* **70**, 115416 (2004).
- [197] X. Liu, *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 045419 (2002).
-

-
- [198] B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, *Chem. Phys. Lett.* **315**, 31 (1999).
- [199] R. Pfeiffer, *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 035404 (2004).
- [200] M. Hodak, L. A. Girifalco, *Phys. Rev. B* **68**, 085405 (2003).
- [201] A. Khlobystov, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 1386 (2004).
- [202] Y. Maniwa, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 45 (2003).
- [203] D. Stumm, *Koordinationschemie stickstoffverbrückter Resorcinarencarceranden*, Diplomarbeit, TU Darmstadt (2002).
- [204] H. Hori, *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 1910 (2001).
- [205] M. S. Seehra, A. Punnoose, *Phys. Rev. B* **64**, 132410 (2001).
- [206] A. A. Fraerman, M. V. Sapozhnikov, *Phys. Rev. B* **65**, 184433 (2002).
- [207] A. Punnoose, T. Phanthavady, M. S. Seehra, N. Shah, G. P. Huffman, *Phys. Rev. B* **69**, 054425 (2004).
-

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Armin Gembus
Anschrift: Reichenberger Str. 6
64839 Münster
Geburtsdatum: 22. August 1975
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1982–1986 Grundschule Münster, John-F.-Kennedy-Schule
1986–1992 Gesamtschule Münster, Schule auf der Aue
1986–1988 Förderstufe
1988–1992 Gymnasialzweig
1992–1995 Oberstufengymnasium Dieburg, Alfred-Delp-Schule
(Leistungskurse Mathematik und Chemie)

Wehrdienst

1995–1996 1./Panzerartilleriebataillon 285 in Münsingen

Studium

1996–1999 Chemie-Diplomvorprüfung an der Technischen Universität Darmstadt
1999–2002 Chemie-Diplomprüfung an der Technischen Universität Darmstadt
Diplomarbeit am Eduard-Zintl-Institut im Fachgebiet Physikalische Chemie
unter der Leitung von Prof. Dr. K.-P. Dinse
Titel der Diplomarbeit: Spektroskopie an endohedralem P@C₆₀

Berufserfahrung

seit 2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Eduard-Zintl-Institut im
Fachgebiet Physikalische Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
Chemie-Promotion unter der Leitung von Prof. Dr. K.-P. Dinse
Titel der Promotion: Untersuchungen an Hemi-Carceranden und an
endohedralen Fullerenen in Kohlenstoffnanoröhren mit modernen
Methoden der Elektronen Paramagnetischen Resonanz

Darmstadt, Mai 2005

Dipl.-Ing. Armin Gembus

Publikationen von A. Gembus

M. Gasser, A. Gembus, D. Ganzke, I. Dierking, Collective dynamics of polymer-network stabilized ferroelectric liquid crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst., Section C: Molecular Materials* **12**, 347 (2000).

P. Jakes, N. Weiden, R.-A. Eichel, A. Gembus, K.-P. Dinse, C. Meyer, W. Harneit, A. Weidinger, Electron paramagnetic resonance investigation of endohedral fullerenes N@C₆₀ and N@C₇₀ in a Liquid Crystal, *J. Magn. Reson.* **156**, 303, (2002).

A. Gembus, F. Simon, A. Jánossy, H. Kuzmany, K.-P. Dinse, Properties of N@C₆₀-derived peapods, in: *Electronic Properties of Synthetic Nanostructures, AIP Conference Proceedings 723 (Electronic Properties of Synthetic Nanostructures)*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth, eds. (New York, 2004), p. 259.

A. Gembus, B. Corzilius, R.-A. Eichel, K.-P. Dinse, S. Immel, D. Stumm, M. Flauaus, H. Plenio, eingereicht in: *Chem. Eur. J.* (2005).

B. Corzilius, A. Gembus, N. Weiden, K.-P. Dinse, F. Simon, H. Kuzmany, Purification and EPR characterization of NC₆₀ and N@C₇₀ based peapods, in: *Molecular Nanostructures, AIP Conference Proceedings*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth, eds. (New York, 2005).

B. Corzilius, A. Gembus, K.-P. Dinse, F. Simon, H. Kuzmany, Carbon Nanotubes Investigated by N@C₆₀ and N@C₇₀ Spin Probes, in: *Molecular Nanostructures, AIP Conference Proceedings*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth, eds. (New York, 2005).

Darmstadt, Mai 2005

Armin Gembus

Reichenberger Str. 6
64839 Münster

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Datum

Dipl.-Ing. Armin Gembus

Armin Gembus

Reichenberger Str. 6
64839 Münster

Erklärung

Hiermit erkläre ich, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Datum

Dipl.-Ing. Armin Gembus